# Über das Verhalten verschiedener Minerale der Salzlager bei hohen Drucken und wechselnden Temperaturen

---

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der Hohen Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georgia-Augusta-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

ADOLF GELLER
aus Braunschweig

LEIPZIG 1924
AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Tag der mündlichen Prüfung: 31. Juli 1924

Referent: Herr Geheimer Bergrat Prof. Dr. O. Mügge

Sonderabdruck aus der »Zeitschrift für Kristallographie«. Band 60. Heft 5 u. 6

# Über das Verhalten verschiedener Minerale der Salzlager bei hohen Drucken und wechselnden Temperaturen.

Von

A. Geller in Göttingen.

(Mit 20 Tabellen und 21 Figuren.)

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

## Inhalt.


| | Seite |
|---|---|
| Einleitung | 414—416 |
| I. Fließdruck verschiedener Salzminerale in Abhängigkeit von der Temperatur | 417—441 |
| a) Methode | 417 |
| b) Versuche am Steinsalz | 417—425 |
| c) Versuche am blauen Steinsalz | 425—427 |
| d) Versuche am Sylvin | 427—428 |
| e) Versuche am System $NaCl - KCl$ | 428—434 |
| f) Versuche am Bischofit | 434—435 |
| g) Versuche am Carnallit | 436—438 |
| h) Schlußbetrachtungen | 438—441 |
| II. Einfluß des Druckes auf die Schmelztemperaturen verschiedener Salzminerale | 441—469 |
| a) Methode | 441—443 |
| b) Versuche am Glaubersalz | 443—449 |
| c) Versuche am Kainit | 449—454 |
| d) Versuche am Bischofit | 454—456 |
| e) Versuche am Carnallit | 456—461 |
| f) Geologische Bedeutung der Schmelzuntersuchungen | 461—469 |
| Zusammenfassung | 469—471 |
| Literaturverzeichnis | 471—472 |


## Einleitung.

Das Verhalten von Kristallen bei starken Pressungen wurde oft untersucht. Besonders sind die neueren Arbeiten von Mügge (33, 40), Johnsen (16, 17, 18) und ihren Schülern zu erwähnen. Diese Versuche galten dem Studium der Schiebungselemente in Kristallen. Die Methode,

hier mit hohen Drucken zu arbeiten, ohne den Untersuchungskörper zu zertrümmern, ist zuerst von Mügge (30) benutzt, der nach dem Daubréeschen Verfahren (5) Diopsid mit Blei umgoß, bevor er denselben preßte. Weiter ausgebaut wurde die Methode besonders durch Johnsen (15—18) und seine Schüler (8, 44, 45).

Folgende Arbeit ist unternommen auf Anregung meines hochverehrten Lehrers, des Herrn Geheimen Bergrats Prof. Dr. O. Mügge, für dessen bereitwillige Unterstützung der Arbeit ich demselben zu großem Danke verpflichtet bin. Sie schließt sich den Untersuchungen von Herm. Rose und Mügge (40) an, welche außer bei erhöhtem allseitigen Druck auch mit erhöhter Temperatur arbeiteten. Die Untersuchungen am Schwefel haben dabei ergeben, daß diese Methode auch bequem für physikalisch-chemische Untersuchungen anzuwenden ist. Denn sie gestatteten den Schluß, daß der Druck auf einen in Ton eingebetteten Kristall nahezu so allseitig ist, als befände sich der Kristall in einer Flüssigkeit. Nachfolgend sind

1. Fließdrucke verschiedener Minerale der Salzlagerstätten quantitativ bei wechselnden Temperaturen und
2. die Abhängigkeit der Schmelztemperaturen verschiedener Minerale der Salzlager vom Druck untersucht.

Bezüglich der Apparatur ist in den Arbeiten von Mügge (30—33, 40) und Johnsen (15—18) das Wichtigste zu finden. Die zur Anwendung gekommenen Hohlzylinder wurden in ihren Wandungen von 15 mm bzw. 20 mm auf 25 mm verstärkt. Da bei starken Pressungen, besonders bei erhöhten Temperaturen, die Zylinder ausgeweitet wurden, mußten sie gehärtet werden. Geringe Spannungen dabei führten oft zum Zerspringen der Stahlzylinder, weshalb ineinandergesetzte dickwandige Ringe zur Anwendung gelangten. Ein äußerer weichgelassener Mantel umgab einen gehärteten inneren Ring. Letzterer ist leichter und sicherer zu härten, außerdem ist beim Zerspringen der Materialverlust bedeutend geringer. Für verschiedene Drucke wurden Zylinder mit verschiedenen lichten Weiten benutzt, jedoch so, daß sich die Druckbereiche bei den Versuchen beim Übergange eines Zylinders zu einem zweiten überdeckten. Die Druckangaben innerhalb eines Druckbereiches, das mit zwei verschiedenen Druckzylindern untersucht wurde, schwankten nur innerhalb der sonstigen Fehlergrenzen.

Die hier angestellten Versuche wurden im Jahre 1923 nur dadurch möglich, daß die Firma Gebr. Böhler & Co., Leipzig, erneut einen Teil des Stahls in opferwilliger Weise zur Verfügung stellte, wofür ihr auch an dieser Stelle herzlich gedankt sei.

Für Überlassung guter Kristalle von Steinsalz, Sylvin, Bischofit und Carnallit spreche ich den Herrn Generaldirektor Dietz, Hannover, Dir. Hoffmeister, Salzderhelden, Bergassessor Menking, Prof. Przibylla und Prof. Stille, Göttingen, meinen ergebensten Dank aus.

Zur Temperaturerhöhung diente ein elektrischer Ofen mit der Anordnung von Rose und Mügge (40).

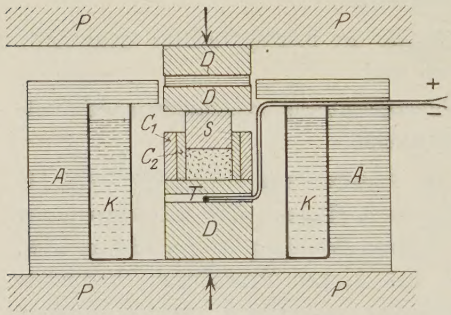
Zur Temperaturerniedrigung wurde ein ringförmiges Gefäß um die Stahlzylinder gesetzt, das nach außen gut isoliert war und im Innern mit Kältemischungen beschickt werden konnte (Fig. 1).

Die Temperatur wurde mit einem von der P. T. R. geeichten Kupfer-Konstantan-Element gemessen. Dieses wurde mit einem geeichten Quarzglasthermometer verglichen. Außerdem wurden als Fixpunkte benutzt:

1. der Schmelzpunkt von Eis,
2. der Siedepunkt von Wasser,
3. der Schmelzpunkt von Zinn,
4. der Schmelzpunkt von Wismuth.

Zugleich wurden bei der Ablesung die Änderungen berücksichtigt, die die E. M. K. des Thermoelementes erleidet, wenn sich die zweite Lötstelle nicht in Eis von 0°, sondern bei Zimmertemperatur in Luft befindet. Die Ablesung geschah an einem Galvanometer, dessen Einteilung in 1 Millivolt eine Schätzung auf ca. $\frac{1}{5}$° gestattete. Das Thermoelement befand sich bei allen Versuchen in der Durchbohrung der Gegenplatte, wodurch Fehler innerhalb der Versuchsreihen vermieden wurden.

Fig. 1.
$P$: Presse; $D$: Druckplatten; $C_1$: äußerer Druckring; $C_2$ innerer Druckring; $S$: Druckstempel; $K$: Kühlgefäß; $A$: Asbestisolation; $T$: Thermoelement.




Der Druck wurde durch ein von der P. T. R. geeichtes Manometer abgelesen, dessen Einteilung in 5 kg/qcm eine Schätzung auf 0,5 kg/qcm gestattete. Bei Benutzung der engsten Druckzylinder, in denen Drucke bis zu 40000 kg/qcm erzeugt wurden, betrug die Ablesungsgenauigkeit 50—75 kg/qcm.

Bei den Schmelzversuchen diente lufttrockener Ton von Gr.-Almerode als Einbettungsmaterial für den Kristall im Druckzylinder, dessen vortreffliche Eigenschaft, den Druck sehr gleichmäßig zu verteilen, bereits von Rose und Mügge (40) erkannt und betont wurde.

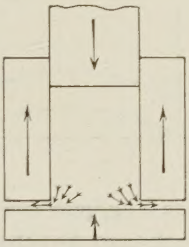
## I. Fließdruck verschiedener Salzminerale in Abhängigkeit von der Temperatur.

### a) Methode.

Die Versuche über die Fließdrucke von Kristallen wurden derart angestellt, daß der zu untersuchende Kristall fein gepulvert und in dem Stahlzylinder festgepackt und festgestampft wurde. Bei konstanter Versuchstemperatur — deren Schwankungen infolge ungleichmäßiger Stromzufuhr $\pm 3^{\circ}$ betrugen — wurde die Beschickung im Zylinder so stark durch Anziehen der Presse gepreßt, bis das Mineralpulver sich zwischen den feinen Fugen des Druckzylinders und der Gegenplatte herauspreßte (Fig. 2).

Über den Druck, bei welchem Auspressung erfolgte, konnte nicht hinausgegangen werden. Er gibt den Minimaldruck an, der zum Ausfließen des Mineralpulvers erforderlich ist. Dagegen wird das Pulver nicht ausgepreßt, wenn der Druck selbst bei langer Dauer etwas geringer ist. Zur Kontrolle wurden bei fast allen untersuchten Mineralen mehrere Versuchsreihen, z. T. auch mit Material verschiedener Fundpunkte unternommen.

Fig. 2.



Über Ausflußgeschwindigkeiten waren früher mit einer ähnlichen Methode, wie der hier angewandten von Tresca (43), Tammann (42), Kurnakow (24) und Benrath (1) Versuche angestellt. Da es sich bei den hier unternommenen Versuchen nicht um Ausflußgeschwindigkeiten sondern nur um die Abhängigkeit des Fließdruckes eines Kristalls von der Temperatur handelt, können die Ergebnisse — z. B. die von Kurnakow für *NaCl* und *KCl* gefundenen — nicht mit den hier gefundenen verglichen werden.

### b) Versuche am Steinsalz.

Für die folgenden Versuche kamen Spaltstücke

1. aus großen einheitlichen Kristallen von Oldau bei Celle — Kaliwerke Prinz-Adalbert (Einigkeit II), die völlig frei von Einschlüssen waren, und
2. Spaltstücke aus guten Kristallen von Salzderhelden — Vogelbeck — Siegfried I zur Verwendung.

Die Kristalle wurden fein gepulvert. Das Pulver wurde sorgfältig in den Druckzylinder gepackt und in diesem zusammengepreßt.

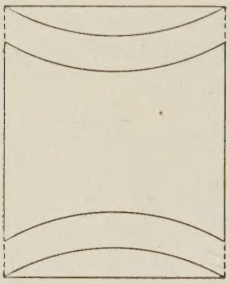
Bei Versuchen unterhalb der Zimmertemperatur kamen in oben beschriebener Anordnung als Kältemischungen

1. Eis,
2. Schnee mit Kohlensäureschnee und
3. Äther mit Kohlensäureschnee

zur Anwendung.

Bei Versuchen oberhalb der Zimmertemperatur diente der elektrische Ofen. Nach gutem Einpacken des Kristallpulvers wurde die Temperatur langsam erniedrigt, bzw. erhöht, bis die Versuchstemperatur erreicht war. Nunmehr wurde bei konstant gehaltener Temperatur der Druck langsam gesteigert, bis Auspressung des Materials erfolgte. Da über den Druck, der zur Auspressung nötig ist, nicht hinausgegangen werden kann, ist dieser als der Fließdruck bei der fraglichen Temperatur anzusehen.

Fig. 3.



Kontrollversuche bei etwa 100 kg/qcm niedrigeren Drucken als denen, bei welchen Auspressung erfolgt war, ergaben nach 10 Stunden, in einigen Versuchen selbst nach über 20 Stunden, keine Auspressung. Der Druck war im Verlaufe des Versuches nur um dieselben Beträge gesunken, um die die leere Presse in gleicher Zeit gesunken wäre. Ein Einfluß der Dauer der Druckeinwirkung auf den Fließdruck konnte mithin nicht erwiesen werden.

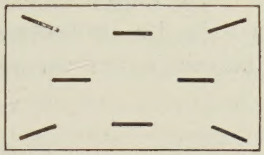
Die Druckbestimmungen schwankten zwischen $\pm$ 5 kg/qcm und $\pm$ 50 kg/qcm. Bei Berücksichtigung der Ablesungsfehler betragen die Schwankungen bis zu $\pm$ 75 kg/qcm. Die Druckschwankungen bei Anwendung verschiedener Zylinder bewegen sich innerhalb der Versuchsfehlergrenzen, nur bei wenigen Versuchen, z. B. von farblosem Steinsalz von Siegfried I bei der Temperatur 25° überschreiten die Druckdifferenzen um etwa 50 kg/qcm die normalen Schwankungen. Dies wird auf Ausweitungen des Preßzylinders beruhen. Die dann zu berücksichtigenden Änderungen des Druckfaktors können nicht bestimmt werden.

Ist der Druck unter dem Fließdruck geblieben, das Steinsalz also noch nicht ausgepreßt, so zerfällt der Inhalt des Hohlzylinders beim Herausnehmen aus dem Zylinder wieder zu Pulver. Hat der Druck die Fließdruckgrenze erreicht und ist ein Teil des Steinsalzes aus dem Zylinder herausgepreßt, so ist das im Zylinder noch vorhandene Material zu einer fest zusammenhaltenden Pastille geworden, die sich gut durchsägen und schleifen läßt. Allerdings tritt sehr häufig eine Absonderung nach Schichten auf, wie Fig. 3 zeigt.

Wärmekurven nach der Methode Senarmont auf den Zylinderwänden und auf angeschliffenen Flächen ergaben in den meisten Fällen keine merklichen Abweichungen von der Kreisform. Einige Kurven waren

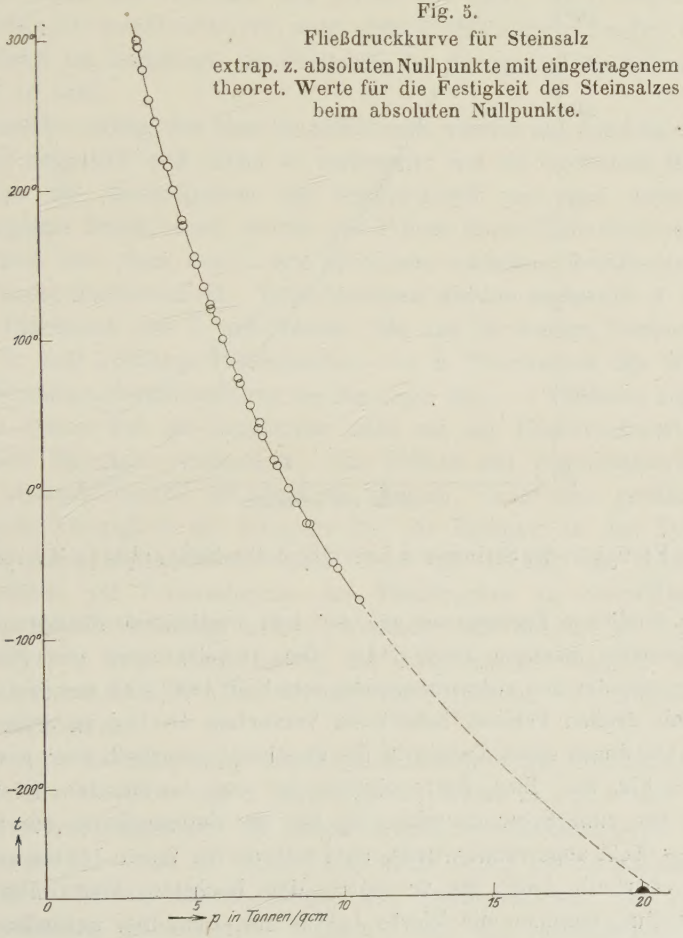
aber gut als Ellipsen zu erkennen, deren Ausmaße zwischen 1 : 1,1 und 1 : 1,4 schwankten. Ihre Lage und Anordnung war derart, daß bei Schnitten durch die Mitte des gepreßten Zylinders in Richtung des Druckes die großen Achsen der Ellipsen senkrecht zur Druckrichtung lagen. Ihre Lage zueinander ist aus Fig. 4 zu ersehen. Die oben beschriebene Absonderung und die Lage der Ellipsen weist auf große Analogie zu den Ludwigschen Linien hin, ihre Abweichung von diesen ist durch den Seitendruck der Zylinderwände zu erklären.

Fig. 4.



Dünnschliffe durch den Steinsalzzylinder lassen deutlich erkennen, daß die Körner, die beim Pulvern ihre Würfelform mehr oder weniger deut-

Fig. 5.
Fließdruckkurve für Steinsalz
extrap. z. absoluten Nullpunkte mit eingetragenem theoret. Werte für die Festigkeit des Steinsalzes beim absoluten Nullpunkte.

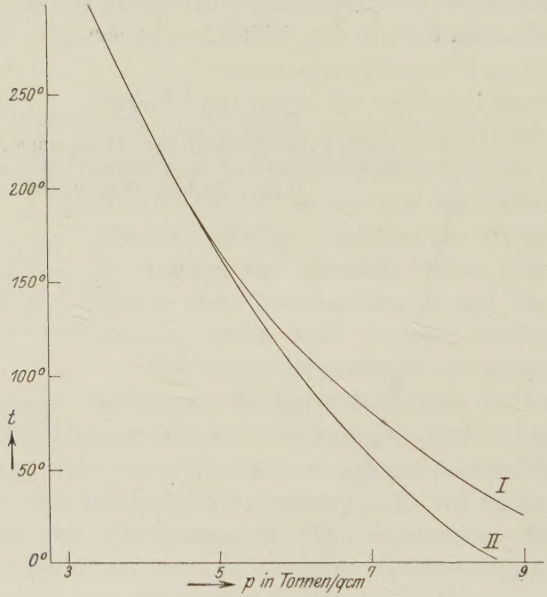


lich behalten hatten, nach dem Pressen ausgewalzt, teils auch merklich verbogen waren.

Der Fließdruck wurde im Temperaturbereich von — 80° bis + 300° untersucht.

Eine Extrapolation der Fließkurve bis zum absoluten Nullpunkte ergab in der Größenordnung eine sehr gute Übereinstimmung mit dem theoretisch aus der elektrischen Theorie von Born berechneten Werte

Fig. 6.
Fließdruckkurve für Steinsalz von Joffé I.
verglichen mit der neu aufgenommenen Fließdruckkurve II.




für die Festigkeit des Steinsalzes beim absoluten Nullpunkte (s. Zwicky (47)) (s. Fig. 5).

Zu ähnlichen Ergebnissen wie den hier bestimmten Fließdruckwerten für Steinsalz gelangte Joffé (14). Die Abweichungen der Fließkurve Joffés und der neu aufgenommenen unterhalb 180° sind aus den wenigen und mit großen Fehlern behafteten Versuchen Joffés zu erklären, da Joffé nur durch einen Kunstgriff die Plastizität unterhalb 200° bestimmen konnte (Fig. 6). Eine Extrapolation der neu bestimmten Fließdruckkurve bis zum Schmelzpunkte, die bei der Untersuchung des Systems *NaCl — KCL* angewandt wurde, darf sich an die Werte Joffés anlehnen. Denn oberhalb 180° bis zu 300°, der höchsten hier untersuchten Temperatur, stimmen die Werte Joffés mit dem hier gefundenen sehr

gut überein. Die extrapolierte Fließkurve in Fig. 10 ist deshalb abweichend von der Kurve Joffés gezeichnet, weil Joffé den Schmelzpunkt des Steinsalzes bei einer höheren Temperatur gefunden hat, als der hier zu 800° bestimmten.

Die Plastizität des Steinsalzes ist seit langem bekannt. Nach Mügge (31) ist sie auf die Fähigkeit nach {110} Translationen einzugehen, die Reusch 1867 (36) zuerst erkannte, zurückzuführen. Plastische Umformung von Einzelkristallen sind bereits von Kick (20, 21), Löwinson-Lessing (25) und Rinne (37) beschrieben. Desgleichen wurden oft Biegungsversuche von Kristallstäben unternommen. Gegenüber diesen früheren Versuchen sind hier Mittelwerte von Kristallpulver ermittelt. Welchen Einfluß das umgebende Medium auf den Fließdruck des Kristalls hat, ist nach den Arbeiten von Milch (27—29), Kleinhanns (22), Schröder (41) und Hentze (10) noch nicht mit Sicherheit zu sagen, immerhin scheint ein Zunehmen der Plastizität im lösungsfähigen Medium festgestellt zu sein.

Versuche analog den oben beschriebenen wurden mit durchfeuchtetem Material angestellt und genau so vorbereitet wie bei trockenem Material. Nachdem das Kristallpulver gut festgestampft war und unter etwa 2000 kg/qcm Druck stand, wurde das Pulver durch Einlaufenlassen der Flüssigkeit von oben durch den Spielraum zwischen Druckbolzen und Preßzylinder durchfeuchtet. Versuchsreihen wurden angestellt: 1. mit Öl, 2. mit Petroleum und 3. mit Wasser. Da nur für wenige Temperaturen mit z. T. weit größeren Fehlerquellen — z. B. Verdunsten des Wassers, ungleichmäßige Durchfeuchtung des Materials usw. — Versuche angestellt wurden, lassen sich die Ergebnisse nicht mit den Fließdruckwerten des trockenen Materials vergleichen. Ein Schluß auf Plastizitätserhöhung durch Lösungsfähigkeit ist nicht zu machen, denn zum großen Teile wird jede Flüssigkeit als Schmiermittel die Reibung an den Zylinderwänden stark herabsetzen. Somit war ein Einfluß bei allen drei Flüssigkeiten auf Verminderung des Fließdruckes zu erwarten, was die Experimente bestätigt haben. Versuche mit Graphit als Schmiermittel ergaben keine Beeinflussung der Auspressung, dagegen verhielt sich Material mit zahlreichen Flüssigkeitseinschlüssen von Staßfurt wie das durchfeuchtete.

Zur besseren Erkennung des Zusammenhanges der Fließdruckwerte sind die aus Tabelle 1 und 2 entnommenen Werte in Fig. 5 und Fig. 6 in Kurvenform dargestellt. In Tabelle 2 sind nur die Mittelwerte aus je drei Temperatur- und zu jeder Temperatur sechs Druckbestimmungen mitgeteilt. Für die Untersuchungen mit durchfeuchtetem und Flüssigkeitseinschlüsse enthaltendem Material sind die gefundenen Werte

## Tabelle 1.

Es bedeuten: $p_1$—$p_6$ Fließdrucke für 6 Versuchsreihen.
$t_m$ mittlere Temperatur aller in einer Klammer zusammengefaßten Versuche.
$p_m$ mittlerer Druck aller in einer Klammer zusammengefaßten Versuche.
$\Delta t$ Fehlergrenzen der unter $t_m$ zusammengefaßten Versuche.
$\Delta p$ Fehlergrenzen der unter $p_m$ zusammengefaßten Versuche.

### Farbloses Steinsalz.

(Kristalle von Einigkeit II)

| $t$ | $p_1$ | $p_2$ | $p_3$ | $p_4$ | $p_5$ | $p_6$ | $t_m$ | $\pm \Delta t$ | $p_m$ | $\pm \Delta p$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| — 76 | 10125 | 10120 | 10100 | 10100 | 10075 | — | | | | |
| — 75 | 10130 | 10110 | 10100 | 10100 | 10090 | — | — 75 | 2 | 10105 | 25 |
| — 73 | 10105 | 10100 | 10090 | 10080 | — | — | | | | |
| — 55 | 9925 | 9910 | 9900 | 9890 | — | — | | | | |
| — 54 | 9925 | 9910 | 9900 | 9880 | 9890 | — | — 54 | 2 | 9900 | 25 |
| — 52 | 9925 | 9910 | 9900 | 9880 | — | — | | | | |
| — 51 | 9780 | 9775 | 9750 | 9750 | — | — | | | | |
| — 50 | 9760 | 9760 | 9755 | 9750 | 9750 | 9740 | — 50 | 2 | 9750 | 30 |
| — 48 | 9730 | 9730 | 9720 | — | — | — | | | | |
| — 26 | 9040 | 9040 | 9030 | 9000 | — | — | | | | |
| — 24 | 9010 | 9000 | 9000 | 9000 | 8990 | 8980 | — 24 | 2 | 9000 | 40 |
| — 22 | 8970 | 8970 | 8980 | 8990 | 9000 | — | | | | |
| — 13 | 8885 | 8875 | 8870 | 8865 | 8850 | — | | | | |
| — 10 | 8860 | 8855 | 8850 | 8850 | 8845 | 8840 | — 10 | 3 | 8850 | 50 |
| — 8 | 8850 | 8830 | 8820 | 8800 | — | — | | | | |
| — 2 | 8325 | 8320 | 8310 | 8300 | — | — | | | | |
| 0 | 8310 | 8300 | 8300 | 8300 | 8290 | — | 0 | 2 | 8300 | 25 |
| 2 | 8300 | 8300 | 8285 | 8275 | 8275 | — | | | | |
| 12 | 7910 | 7920 | 7910 | 7900 | 7900 | — | | | | |
| 15 | 7910 | 7900 | 7900 | 7900 | 7895 | 7890 | 15 | 3 | 7900 | 20 |
| 16 | 7900 | 7890 | 7885 | 7880 | — | — | | | | |
| 17 | 7830 | 7820 | 7810 | 7800 | — | — | | | | |
| 19 | 7810 | 7800 | 7800 | 7790 | — | — | 19 | 2 | 7800 | 30 |
| 20 | 7795 | 7790 | 7785 | 7770 | — | — | | | | |
| 35 | 7410 | 7410 | 7400 | 7400 | 7390 | 7380 | 35 | — | 7400 | 20 |
| 38 | 7300 | 7290 | 7285 | 7275 | — | — | | | | |
| 40 | 7285 | 7275 | 7275 | 7270 | 7260 | — | 40 | 2 | 7275 | 25 |
| 41 | 7275 | 7260 | 7260 | 7250 | 7250 | — | | | | |
| 42 | 7360 | 7350 | 7340 | — | — | — | | | | |
| 44 | 7320 | 7330 | 7325 | 7325 | 7315 | — | 44 | 2 | 7325 | 35 |
| 46 | 7320 | 7310 | 7300 | — | — | — | | | | |
| 56 | 7010 | 7005 | 7000 | 7000 | 6995 | 6990 | 56 | — | 7000 | 10 |
| 68 | 6720 | 6720 | 6715 | 6710 | 6700 | — | | | | |
| 70 | 6715 | 6710 | 6705 | 6700 | 6995 | 6690 | 70 | 2 | 6700 | 20 |
| 71 | 6700 | 6695 | 6690 | 6685 | — | — | | | | |

Tabelle 1 (Fortsetzung).

| $t$ | $p_1$ | $p_2$ | $p_3$ | $p_4$ | $p_5$ | $p_6$ | $t_m$ | $\pm \Delta t$ | $p_m$ | $\pm \Delta p$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 73 | 6650 | 6640 | 6630 | 6625 | 6620 | — | | | | |
| 74 | 6630 | 6625 | 6625 | 6625 | 6620 | — | 74 | 2 | 6625 | 25 |
| 76 | 6625 | 6620 | 6615 | 6610 | 6600 | — | | | | |
| 83 | 6430 | 6425 | 6420 | 6410 | — | — | | | | |
| 85 | 6420 | 6410 | 6400 | 6390 | — | — | 85 | 3 | 6400 | 30 |
| 88 | 6395 | 6375 | 6370 | — | — | — | | | | |
| 100 | 6130 | 6125 | 6125 | 6120 | — | — | 100 | — | 6125 | 5 |
| 110 | 5940 | 5930 | 5920 | 5915 | — | — | | | | |
| 112 | 5920 | 5910 | 5905 | 5895 | 5895 | — | 112 | 3 | 5900 | 40 |
| 115 | 5900 | 5895 | 5890 | 5885 | — | — | | | | |
| 118 | 5765 | 5755 | 5755 | 5750 | 5740 | — | | | | |
| 120 | 5760 | 5750 | 5740 | — | — | — | 120 | 2 | 5750 | 40 |
| 121 | 5740 | 5725 | 5710 | — | — | — | | | | |
| 122 | 5725 | 5720 | 5715 | 5710 | 5700 | — | | | | |
| 123 | 5710 | 5705 | 5700 | 5690 | — | — | 123 | 2 | 5700 | 25 |
| 125 | 5700 | 5690 | 5680 | — | — | — | | | | |
| 135 | 5515 | 5510 | 5505 | 5500 | 5495 | 5490 | 135 | — | 5500 | 15 |
| 146 | 5325 | 5320 | 5315 | 5310 | 5305 | 5300 | | | | |
| 150 | 5310 | 5300 | 5300 | 5290 | — | — | 150 | 4 | 5300 | 50 |
| 152 | 5260 | 5270 | 5250 | — | — | — | | | | |
| 155 | 5220 | 5210 | 5200 | 5195 | 5190 | — | 155 | — | 5200 | 20 |
| 174 | 4875 | 4870 | 4865 | 4860 | 4855 | 4850 | | | | |
| 175 | 4865 | 4855 | 4850 | 4845 | 4830 | — | 176 | 2 | 4850 | 25 |
| 177 | 4825 | 4830 | 4830 | 4840 | 4850 | — | | | | |
| 180 | 4800 | 4810 | 4800 | 4790 | — | — | 180 | — | 4800 | 10 |
| 197 | 4520 | 4530 | 4510 | 4505 | 4500 | — | | | | |
| 200 | 4520 | 4510 | 4500 | 4490 | 4480 | — | 200 | 3 | 4500 | 30 |
| 202 | 4485 | 4480 | 4470 | — | — | — | | | | |
| 216 | 4355 | 4345 | 4340 | 4330 | — | — | 216 | — | 4330 | 15 |
| 219 | 4225 | 4220 | 4215 | 4210 | 4200 | — | | | | |
| 220 | 4210 | 4205 | 4200 | 4195 | — | — | 220 | 2 | 4200 | 25 |
| 222 | 4200 | 4180 | 4175 | — | — | — | | | | |
| 243 | 3940 | 3930 | 3920 | 3910 | 3900 | — | | | | |
| 245 | 3910 | 3905 | 3900 | 3890 | — | — | 245 | 2 | 3900 | 40 |
| 247 | 3890 | 3880 | 3870 | 3860 | — | — | | | | |
| 259 | 3760 | 3750 | 3740 | — | — | — | | | | |
| | 3720 | 3715 | 3710 | 3700 | — | — | 259 | — | 3730 | 30 |
| 278 | 3530 | 3525 | 3520 | 3515 | 3510 | 3500 | | | | |
| 280 | 3510 | 3505 | 3500 | 3495 | — | — | 280 | 2 | 3500 | 30 |
| 284 | 3500 | 3490 | 3485 | 3475 | — | — | | | | |
| 295 | 3370 | 3375 | 3380 | 3390 | — | — | | | | |
| | 3350 | 3340 | 3365 | 3350 | 3345 | — | 295 | — | 3360 | 40 |
| 298 | 3320 | 3310 | 3305 | 3300 | — | — | | | | |
| 300 | 3310 | 3305 | 3300 | 3290 | — | — | 300 | 2 | 3300 | 25 |
| 301 | 3300 | 3285 | 3275 | — | — | — | | | | |

nur in Tabelle 3 und 4 zusammengestellt. Das Steinsalz mit den zahlreichen Flüssigkeitseinschlüssen verhält sich bedeutend gleichmäßiger als das durchfeuchtete.

Tabelle 2.

Farbloses Steinsalz.

(Kristalle von Siegfried I.)

| $t_m$ | $p_m$ | $\pm \Delta p$ | $t_m$ | $p_m$ | $\pm \Delta p$ | $t_m$ | $p_m$ | $\pm \Delta p$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| — 50 | 9780 | 30 | 85 | 6420 | 10 | 220 | 4195 | 15 |
| — 10 | 8560 | 10 | 100 | 6075 | 25 | 250 | 3850 | 25 |
| 0 | 8290 | 10 | 120 | 5780 | 20 | 280 | 3515 | 15 |
| 15 | 7920 | 10 | 135 | 5535 | 15 | 295 | 3375 | 10 |
| 25 | 8100 | 20 | 150 | 5290 | 10 | 300 | 3340 | 30 |
| 50 | 7100 | 20 | 180 | 4810 | 20 | | | |
| 70 | 6685 | 20 | 200 | 4490 | 10 | | $\Delta t \pm 4$ | |

Tabelle 3.

Steinsalz.

| $t$[1] | $p_1$ | $p_2$ | $p_3$ | $p_4$ | $p_5$ | $p_6$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | I. durchfeuchtet mit Wasser | | | |
| 23 | 7575 | 7550 | 7530 | 7500 | 7470 | — |
| 30 | 7460 | 7440 | 7410 | 7400 | 7370 | 7360 |
| 50 | 7070 | 7050 | 7025 | 7000 | 6960 | — |
| 60 | 6710 | 6690 | 6680 | 6650 | — | — |
| 80 | 6430 | 6400 | 6380 | — | — | — |
| | | | II. durchfeuchtet mit Öl | | | |
| 23 | 7580 | 7570 | 7550 | 7540 | — | — |
| 24 | 7530 | 7510 | 7490 | — | — | — |
| 35 | 7440 | 7420 | 7400 | 7360 | — | — |
| 50 | 7060 | 7040 | 7025 | 7000 | — | — |
| 65 | 6690 | 6680 | 6675 | 6650 | 6640 | — |
| 80 | 6460 | 6450 | 6425 | 6400 | — | — |
| | | | III. durchfeuchtet mit Petroleum | | | |
| 24 | 7540 | 7520 | 7505 | 7475 | 7470 | — |
| 30 | 7460 | 7440 | 7410 | 7390 | 7400 | 7380 |
| 50 | 7055 | 7035 | 7015 | 7000 | 6990 | 6970 |
| 70 | 6630 | 6625 | 6600 | 6570 | — | — |
| 80 | 6445 | 6440 | 6425 | 6415 | 6400 | — |

1) $\Delta t \pm 4$.

Tabelle 4.

Steinsalz mit Flüssigkeitseinschlüssen.

| $t$ | $p_1$ | $p_2$ | $p_3$ | $p_4$ | $p_5$ | $t_m$ | $\pm \Delta t$ | $p_m$ | $\pm \Delta p$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 21 | 7640 | 7625 | 7600 | 7570 | 7560 | 21 | — | 7600 | 40 |
| 24 | 7540 | 7520 | 7500 | 7485 | 7465 | 24 | — | 7500 | 40 |
| 39 | 7100 | 7075 | 7070 | — | — | | | | |
| 40 | 7020 | 7000 | 6975 | — | — | 40 | 2 | 7000 | 100 |
| 41 | 7000 | 7000 | 6930 | — | — | | | | |
| 59 | 6750 | 6735 | 6730 | — | — | | | | |
| 60 | 6710 | 6700 | 6670 | — | — | 60 | 2 | 6700 | 50 |
| 62 | 6700 | 6655 | — | — | — | | | | |
| 89 | 6190 | 6160 | 6150 | — | — | | | | |
| 90 | 6140 | 6120 | 6100 | — | — | 90 | 2 | 6130 | 60 |
| 92 | 6140 | 6110 | 6080 | — | — | | | | |
| 98 | 5975 | 5970 | 5950 | — | — | | | | |
| 100 | 5960 | 5940 | 5930 | — | — | 100 | 3 | 5950 | 40 |
| 103 | 5960 | 5940 | 5910 | — | — | | | | |
| 139 | 5360 | 5350 | 5340 | — | — | | | | |
| 140 | 5340 | 5310 | 5280 | — | — | 140 | 2 | 5300 | 60 |
| 142 | 5310 | 5300 | 5250 | — | — | | | | |

### c) Versuche am blauen Steinsalz.

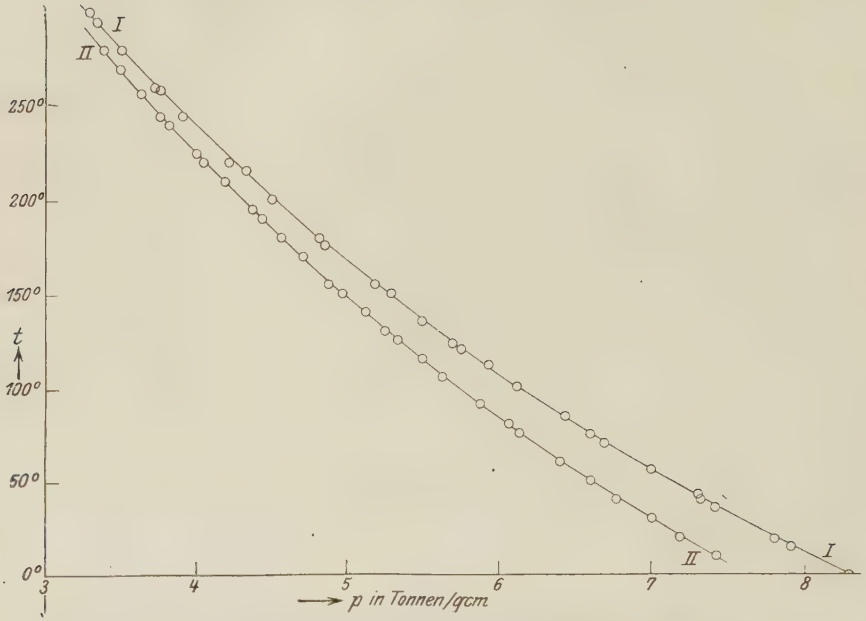
Folgende Versuche sind

1. mit tiefblauem Steinsalz von Solvayhall I (Bernburg) und
2. zur Kontrolle mit tiefblauen Kristallen von Kaliwerk Beendorf bei Helmstedt (Gewerkschaft Burbach) angestellt.

Die Versuche sind in derselben Weise unternommen, wie beim farblosen Steinsalz.

Bemerkenswert ist die Entfärbung des Materials beim Eintreten des Fließens. Bei allen Temperaturen bis 282° werden die Kristalle zunächst violett, bei längerem Auspressen vollkommen klar und farblos. Ein Vergleich der Werte für farbloses Steinsalz mit denen des tiefblauen ergiebt, daß der Druck, der zum Auspressen des blauen Steinsalzes nötig ist, geringer ist, als der zur Auspressung des farblosen Steinsalzes erforderliche. Die Kurven nähern sich aber einander mit steigender Temperatur und würden bei der Temperatur der Entfärbung des blauen Steinsalzes ineinander übergehen. Durch Pressen entfärbtes und wieder in den Zylinder gepacktes Material ergab bei erneutem Pressen die Fließdruckwerte für farbloses Steinsalz.

Fig. 7.
Fließdruckkurve von blauem Steinsalz II,
vgl. m. d. Fließdruckkurve v. farbl. Steinsalz I.




Zur Erläuterung der Unterschiede der Fließdruckwerte von blauem und farblosem Steinsalz ist Fig. 7 nach den Mittelwerten von Tabelle 5a gezeichnet. Die Mittelwerte der Kontrollversuche mit dem Material von Burbach sind nur in Tabelle 5b zusammengestellt.

In den Mittelwerten sind durchschnittlich je 12 Bestimmungen enthalten.

Tabelle 5a.

Blaues Steinsalz.

(Kristalle von Solvayhall I.)

| $t_m$ | $p_m$ | $\pm \Delta p$ | $t_m$ | $p_m$ | $\pm \Delta p$ | $t_m$ | $p_m$ | $\pm \Delta p$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 10 | 7425 | 10 | 115 | 5500 | 30 | 210 | 4190 | 20 |
| 20 | 7180 | 30 | 125 | 5325 | 5 | 220 | 4050 | 10 |
| 30 | 7000 | 20 | 130 | 5250 | 10 | 225 | 4000 | 10 |
| 40 | 6775 | 20 | 140 | 5125 | 20 | 240 | 3800 | 15 |
| 50 | 6600 | 30 | 150 | 4900 | 10 | 245 | 3750 | 20 |
| 60 | 6400 | 30 | 155 | 4875 | 15 | 257 | 3625 | 25 |
| 75 | 6130 | 10 | 170 | 4700 | 30 | 270 | 3500 | 35 |
| 80 | 6060 | 15 | 180 | 4560 | 30 | 280 | 3375 | 10 |
| 90 | 5875 | 25 | 190 | 4440 | 10 | | $\Delta t \pm 3$ | |
| 105 | 5625 | 5 | 195 | 4375 | 10 | | | |

Tabelle 5b.

(Kristalle von Burbach.)

| $t_m$ | $p_m$ | $\pm \Delta p$ | $t_m$ | $p_m$ | $\pm \Delta p$ | $t_m$ | $p_m$ | $\pm \Delta p$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 10 | 7400 | 20 | 110 | 5550 | 10 | 210 | 4195 | 10 |
| 20 | 7190 | 10 | 120 | 5370 | 15 | 220 | 4045 | 20 |
| 30 | 6990 | 10 | 130 | 5255 | 15 | 230 | 3900 | 10 |
| 40 | 6770 | 10 | 140 | 5130 | 20 | 240 | 3790 | 15 |
| 50 | 6590 | 15 | 150 | 4900 | 10 | 250 | 3700 | 10 |
| 60 | 6390 | 10 | 160 | 4820 | 20 | 260 | 3610 | 15 |
| 70 | 6200 | 10 | 170 | 4710 | 10 | 270 | 3490 | 15 |
| 80 | 6000 | 20 | 180 | 4550 | 20 | 280 | 3390 | 10 |
| 90 | 5860 | 15 | 190 | 4440 | 10 | | $\Delta t \pm 3$ | |
| 100 | 5660 | 10 | 200 | 4300 | 15 | | | |

### d) Versuche am Sylvin.

Gute reine farblose Kristalle von Vienenburg wurden bei den folgenden Versuchen in derselben Weise wie Steinsalz behandelt.

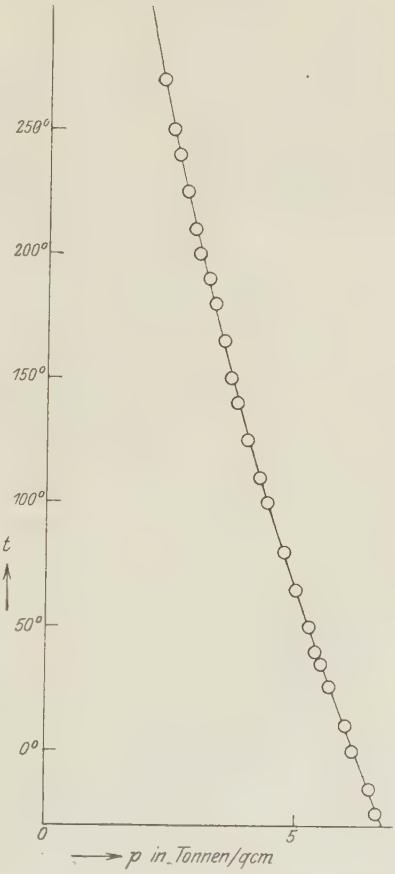
Sylvin ist noch etwas plastischer als Steinsalz.

Die Analogie zum Steinsalz ist im übrigen so groß, daß eine ausführliche Beschreibung der Versuche unterbleiben kann.

Untersucht wurde im Temperaturbereich von — 30° bis + 270°. Die Fließdruckverhältnisse zu Steinsalz und den übrigen untersuchten Salzmineralen sind aus Fig. 15 zu ersehen, außerdem sei auf die zusammenfassende Schlußbeschreibung verwiesen. Die Ergebnisse sind in Fig. 8 aus den Mittelwerten nach Tabelle 6 in der Fließkurve für Sylvin gezeichnet. Die Mittelwerte sind aus je 10 Bestimmungen berechnet.

Zurückzuführen ist das Fließvermögen auf die Fähigkeit nach {110} Translationen einzugehen, was 1898 Mügge (31) nachwies. Be-

Fig. 8.
Fließdruckkurve für Sylvin.



züglich der Umformungsfähigkeit wies Rinne (37, 38) bereits auf die Analogie zu Steinsalz hin.

Tabelle 6.

Sylvin.

(Kristalle von Vienenburg.)

| $t_m$ | $p_m$ | $\pm \Delta p$ | $t_m$ | $p_m$ | $\pm \Delta p$ | $t_m$ | $p_m$ | $\pm \Delta p$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| — 25 | 6675 | 5 | 65 | 5000 | 50 | 190 | 3300 | 20 |
| — 15 | 6500 | 10 | 80 | 4750 | 20 | 200 | 3000 | 15 |
| — 7 | 6442 | 10 | 100 | 4400 | 15 | 210 | 2875 | 25 |
| 0 | 6125 | 25 | 110 | 4250 | 15 | 225 | 2750 | 30 |
| 10 | 6000 | 20 | 125 | 4000 | 20 | 240 | 2550 | 20 |
| 26 | 5650 | 10 | 140 | 3800 | 25 | 250 | 2450 | 20 |
| 35 | 5500 | 10 | 150 | 3675 | 5 | 257 | 2437 | 10 |
| 40 | 5375 | 25 | 165 | 3500 | 15 | 270 | 2250 | 15 |
| 50 | 5250 | 15 | 180 | 3300 | 30 | | $\Delta t \pm 4$ | |

### e) Versuche am System *NaCl—KCl*.

Zu den folgenden Versuchen wurde reines einwandfreies Steinsalz von Einigkeit II und reiner einschlußfreier Sylvin von Vienenburg in mehreren Mischungen zusammengeschmelzt, die entstandenen Mischkristalle (s. Kurnakow (23)) abgeschreckt und alsbald vor der Entmischung (s. Nacken (34)) gepreßt. Die Versuche wurden in derselben Weise wie beim Steinsalz angestellt. Besonders bei Mischkristallen mittlerer Zusammensetzung geht die Entmischung selbst bei Zimmertemperatur außerordentlich schnell vor sich (s. Eitel (6)). Aus diesem Grunde sind die Versuche sofort nach Herstellung der Mischkristalle angestellt.

Als Parallelversuche sind mechanische Gemenge mit denselben Prozentgehalten gepreßt und ihre mittleren Fließdruckwerte, die in Tabelle 9 zusammengestellt sind, mit denen der Mischkristalle verglichen. Entmischte Mischkristalle, deren Fließwerte in Tabelle 10 zusammengefaßt sind, zeigen annähernd dieselben Fließdruckwerte wie die mechanischen Gemenge (s. Fig. 9). Die Entmischung wurde so vorgenommen, daß die Mischkristalle lange Zeit auf wenige Grade unterhalb der Entmischungstemperatur erhitzt wurden.

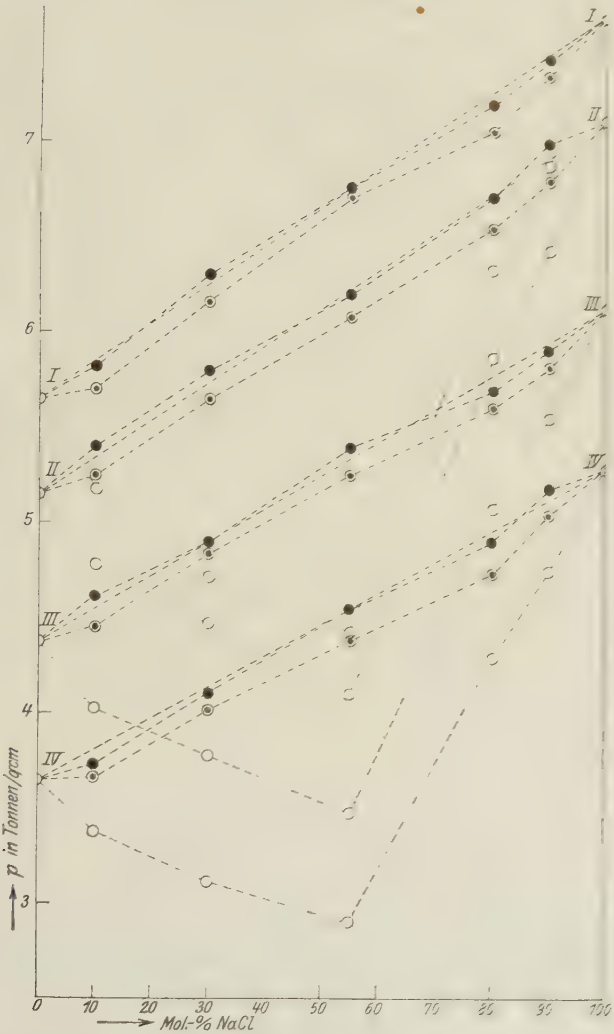
Die Beziehungen der Fließdruckwerte der einzelnen Mischkristalle und der reinen Komponenten werden deutlich, wenn man den Schmelzpunkt einer jeden Mischung jeweils als Nullpunkt der Temperaturordinate nimmt, die Fließdruckkurven mithin bei korrespondierenden Temperaturen betrachtet. Die Schmelztemperaturen der Mischkristalle wurden durch Abkühlungskurven, wie folgt, gefunden:

Fig. 9.

Fließdruckwerte im System $NaCl - KCl$
der Mischkristalle vergl. mit den Fließdrucken von entmischten Mischkristallen und von mechanischen Gemengen.

I: Fließdruckwerte bei 26° III: Fließdruckwerte bei 400°
II: » » 50 IV: » » 450

○: Mischkristalle. ◉ entmischte Mischkristalle.
●: mechan. Gemenge.



| Versuchsanzahl | $NaCl : KCl$ | $t_s$ |
|---|---|---|
| 4 | 0 : 100 | 773 |
| 5 | 10 : 90 | 740 |
| 6 | 30 : 70 | 700 |
| 5 | 55 : 45 | 660 |
| 7 | 80 : 20 | 750 |
| 6 | 90 : 10 | 770 |
| 5 | 100 : 0 | 800 |

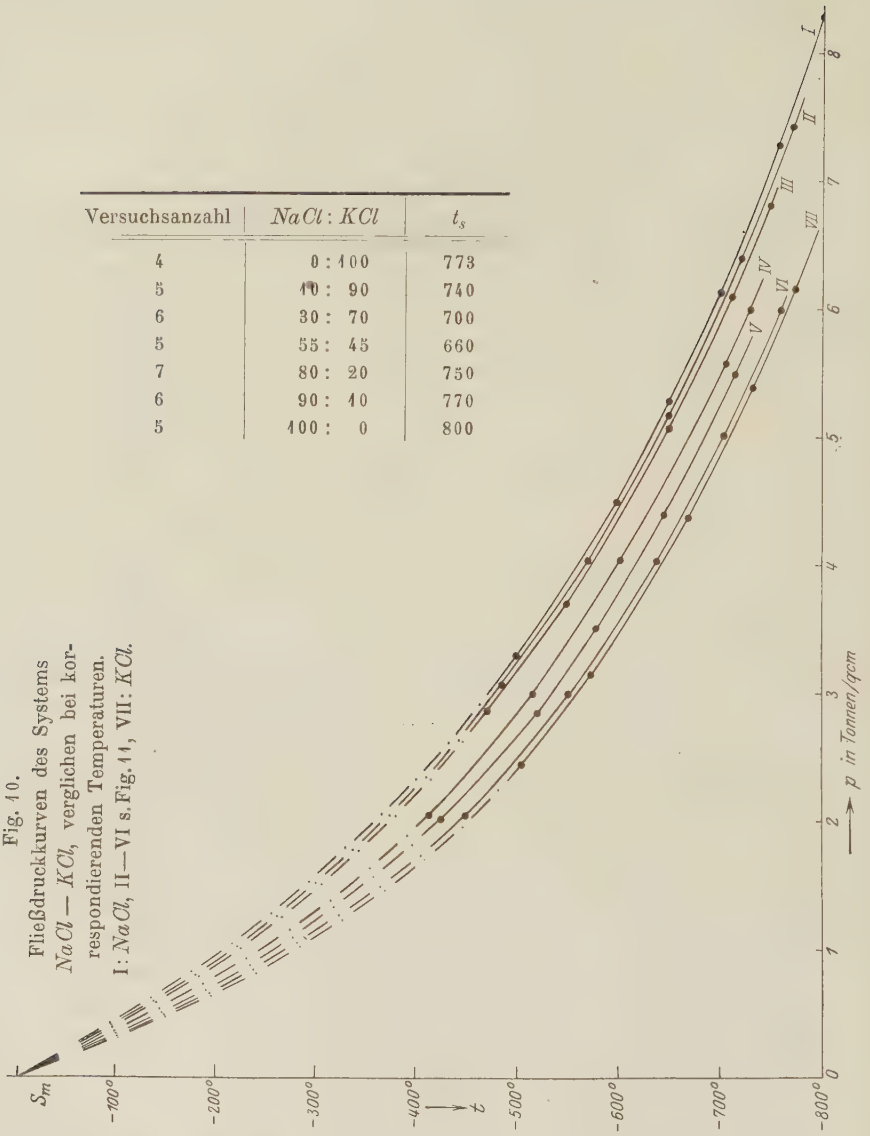



Fig. 10.
Fließdruckkurven des Systems $NaCl$ — $KCl$, verglichen bei korrespondierenden Temperaturen.
I: $NaCl$, II—VI s. Fig. 11, VII: $KCl$.

Die Werte passen gut in die Kurven von Kurnakow und Nacken, die selbst keine Zahlen geben. Aus Fig. 10 geht unmittelbar der Zusammenhang der Fließdruckwerte der verschiedenen Mischkristalle hervor. Die Kurven laufen einander annähernd parallel, namentlich durchschneiden sie sich in keinem Falle.

Die Fehlergrenzen für die Fließdrucke der Mischkristalle sind aus den

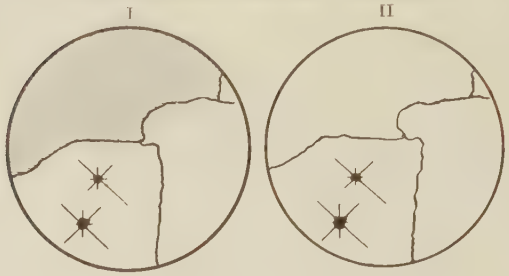
Tabellen 7, 8 zu entnehmen, die Fließkurven sind außerdem in Fig. 11 gezeichnet.

Fig. 11.
Fließdruckkurven der Mischkristalle von *NaCl* und *KCl*.
II: 90 *NaCl*: 10 *KCl* | IV: 55 *NaCl*: 45 *KCl*
III: 80 » 20 » | V: 30 » 70 »
VI: 10 *NaCl*: 90 *KCl*. (Mol. Proz.)

In den Tabellen sind Mittelwerte von je 10 Messungen mitgeteilt.

Daß das Fließvermögen auch bei diesen Mischkristallen auf Translationsfähigkeit beruht, konnte durch Schlagfiguren auf grobkörnigen Mischkristallen nachgewiesen werden. Sie entstehen mit Leichtigkeit und sind genau, wie bei Steinsalz und Sylvin, orientiert. Außerdem kann

Fig. 12. Translationsstreifen und Schlagfiguren auf Mischkristallen von $m\,NaCl$ u. $n\,KCl$ vor (I) u. nach (II) Behandlung mit feuchtem Fließpapier.




man durch einseitiges Pressen auf den Kristallflächen {001} der Mischkristalle Translationsstreifen erzeugen, die durch befeuchtetes Fließpapier entfernt werden können (während Spaltrisse erhalten bleiben würden) (s. Fig. 12).

Tabelle 7.

Mischkristalle.

(Mol. %) 90 $NaCl$ — 10 $KCl$.

| $t_m$ | $p_m$ | $\pm \Delta p$ | $t_m$ | $p_m$ | $\pm \Delta p$ | $t_m$ | $p_m$ | $\pm \Delta p$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| — 5 | 7440 | 10 | 80 | 5850 | 25 | 190 | 4160 | 10 |
| 0 | 7425 | 25 | 95 | 5600 | 10 | 200 | 4025 | 20 |
| 21 | 6990 | 10 | 100 | 5550 | 10 | 220 | 3775 | 5 |
| 25 | 6970 | 10 | 105 | 5430 | 10 | 230 | 3650 | 20 |
| 30 | 6800 | 15 | 120 | 5200 | 30 | 240 | 3510 | 30 |
| 45 | 6500 | 15 | 132 | 5000 | 15 | 250 | 3400 | 20 |
| 49 | 6440 | 10 | 140 | 4890 | 15 | 260 | 3275 | 5 |
| 50 | 6400 | 20 | 150 | 4740 | 20 | 265 | 3225 | 10 |
| 60 | 6200 | 30 | 160 | 4600 | 25 | 275 | 1300 | 25 |
| 70 | 6025 | 25 | 170 | 4450 | 15 | | | |

(Mol. %) 80 $NaCl$ — 20 $KCl$.

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| — 20 | 7220 | 10 | 70 | 5560 | 10 | 170 | 4080 | 20 |
| — 10 | 7020 | 20 | 75 | 5480 | 10 | 175 | 4010 | 20 |
| 0 | 6830 | 20 | 90 | 5240 | 20 | 185 | 3880 | 10 |
| 15 | 6540 | 10 | 100 | 5080 | 20 | 200 | 3700 | 30 |
| 25 | 6430 | 10 | 110 | 4930 | 20 | 210 | 3570 | 10 |
| 27 | 6330 | 20 | 120 | 4800 | 20 | 220 | 3450 | 30 |
| 40 | 6080 | 10 | 130 | 4630 | 20 | 235 | 3275 | 15 |
| 45 | 6000 | 15 | 145 | 4420 | 20 | 250 | 3100 | 10 |
| 50 | 5870 | 10 | 150 | 4300 | 25 | 260 | 2980 | 10 |
| 60 | 5740 | 25 | 160 | 4220 | 15 | 270 | 2875 | 15 |

(Mol. %) 55 $NaCl$ — 45 $KCl$.

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| — 30 | 5220 | 15 | 60 | 3980 | 20 | 150 | 2900 | 10 |
| — 10 | 4925 | 10 | 70 | 3850 | 20 | 160 | 2805 | 15 |
| 0 | 4800 | 20 | 85 | 3670 | 10 | 175 | 2650 | 20 |
| 15 | 4575 | 15 | 99 | 3490 | 10 | 190 | 2500 | 25 |
| 21 | 4500 | 10 | 100 | 3475 | 10 | 205 | 2340 | 20 |
| 26 | 4420 | 5 | 115 | 3300 | 25 | 220 | 2205 | 25 |
| 35 | 4300 | 20 | 125 | 3200 | 10 | 230 | 2100 | 20 |
| 50 | 4100 | 25 | 145 | 2980 | 15 | | $\Delta t \pm 4$ | |

Tabelle 8.

Mischkristalle.

(Mol %) 30 $NaCl$ — 70 $KCl$.

| $t_m$ | $p_m$ | $\pm \Delta p$ | $t_m$ | $p_m$ | $\pm \Delta p$ | $t_m$ | $p_m$ | $\pm \Delta p$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| — 30 | 5750 | 10 | 40 | 4625 | 25 | 150 | 3140 | 20 |
| — 15 | 5500 | 15 | 50 | 4475 | 20 | 165 | 2930 | 20 |
| 0 | 5240 | 20 | 55 | 4400 | 10 | 180 | 2780 | 20 |
| 10 | 5100 | 15 | 75 | 4120 | 20 | 200 | 2575 | 25 |
| 21 | 4920 | 10 | 80 | 4040 | 10 | 210 | 2450 | 10 |
| 25 | 4850 | 20 | 100 | 3770 | 20 | 225 | 2300 | 20 |
| 26 | 4730 | 15 | 120 | 3500 | 25 | 240 | 2150 | 20 |
| 35 | 4695 | 5 | 130 | 3375 | 15 | 250 | 2040 | 10 |
| | | | (Mol %) | 10 $NaCl$ — 90 $KCl$. | | | | |
| — 30 | 6180 | 20 | 50 | 4780 | 20 | 165 | 3180 | 20 |
| — 20 | 6000 | 20 | 60 | 4630 | 20 | 180 | 3000 | 30 |
| — 10 | 5840 | 15 | 70 | 4475 | 25 | 200 | 2770 | 25 |
| 0 | 5630 | 20 | 85 | 4250 | 15 | 210 | 2660 | 20 |
| 15 | 5375 | 15 | 90 | 4180 | 10 | 230 | 2450 | 25 |
| 20 | 5275 | 15 | 100 | 4040 | 20 | 245 | 2290 | 10 |
| 26 | 5180 | 20 | 120 | 3750 | 25 | 250 | 2230 | 10 |
| 35 | 5030 | 10 | 133 | 3600 | 25 | 265 | 2080 | 20 |
| 40 | 4950 | 20 | 150 | 3360 | 30 | | $\Delta t \pm 4$ | |

Tabelle 9.

Mechanische Gemenge von Steinsalz und Sylvin.

| I | | | II | | | III | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $t_m$ | $p_m$ | $\pm \Delta p$ | $t_m$ | $p_m$ | $\pm \Delta p$ | $t_m$ | $p_m$ | $\pm \Delta p$ |
| 26 | 5820 | 20 | 26 | 6300 | 20 | 26 | 6860 | 30 |
| 50 | 5400 | 40 | 50 | 5800 | 30 | 50 | 6200 | 30 |
| 100 | 4600 | 30 | 100 | 4900 | 35 | 100 | 5400 | 40 |
| 150 | 3730 | 30 | 150 | 4100 | 40 | 150 | 4550 | 30 |

| IV | | | V | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $t_m$ | $p_m$ | $\pm \Delta p$ | $t_m$ | $p_m$ | $\pm \Delta p$ |
| 26 | 7200 | 30 | 26 | 7450 | 20 |
| 50 | 6700 | 40 | 50 | 7000 | 40 |
| 100 | 5700 | 40 | 100 | 5900 | 30 |
| 150 | 4900 | 30 | 150 | 5200 | 30 |

I: 10 $NaCl$ — 90 $KCl$
II: 30 $NaCl$ — 70 $KCl$
III: 55 $NaCl$ — 45 $KCl$
IV: 80 $NaCl$ — 20 $KCl$
V: 90 $NaCl$ — 10 $KCl$

(Mol. %) $\Delta t \pm 4$.

Tabelle 10.

Entmischte Mischkristalle von Steinsalz und Sylvin.

| I | | | II | | | III | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $t_m$ | $p_m$ | $\pm \Delta p$ | $t_m$ | $p_m$ | $\pm \Delta p$ | $t_m$ | $p_m$ | $\pm \Delta p$ |
| 25 | 5800 | 20 | 24 | 6170 | 10 | 25 | 6720 | 10 |
| 26 | 5700 | 30 | 26 | 6150 | 20 | 26 | 6700 | 20 |
| 50 | 5250 | 35 | 50 | 5650 | 30 | 50 | 6085 | 20 |
| 100 | 4450 | 30 | 100 | 4830 | 20 | 100 | 5250 | 15 |
| 150 | 3660 | 30 | 150 | 4020 | 25 | 150 | 4380 | 30 |

| IV | | | V | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $t_m$ | $p_m$ | $\pm \Delta p$ | $t_m$ | $p_m$ | $\pm \Delta p$ |
| 24 | 7060 | 20 | 24 | 7370 | 10 |
| 26 | 7050 | 10 | 26 | 7350 | 10 |
| 50 | 6550 | 25 | 50 | 6800 | 30 |
| 100 | 5600 | 30 | 100 | 5820 | 25 |
| 150 | 4725 | 35 | 150 | 5050 | 30 |

I : 10 $NaCl$ — 90 $KCl$
II : 30 $NaCl$ — 70 $KCl$
III : 55 $NaCl$ — 45 $KCl$ (Mol. %. $\Delta t \pm 4$.
IV : 80 $NaCl$ — 20 $KCl$
V : 90 $NaCl$ — 10 $KCl$

### f) Versuche am Bischofit.

Gute fast vollkommen einschlußfreie Kristalle und grobkörnige Aggregate von Bischofit von Vienenburg wurden zu den folgenden Versuchen benutzt.

Nachdem der Bischofit fein gepulvert war, wurde er in gleicher Weise wie Steinsalz eingepackt und gepreßt. Bereits beim Pulvern bewirkte die außerordentliche Leichtigkeit, mit der bei Bischofit Schiebungen vor sich gehen, ein starkes Biegen der einzelnen Lamellen, verbunden mit sehr großer Zähigkeit.

Nachdem das Material im Druckzylinder gut zusammengestaucht war, wurde der Ofen angeheizt und 90—120 Min. auf der Temperatur konstant gehalten, bei welcher der Druck bestimmt werden sollte, der zur Auspressung des Bischofits erforderlich war. Sodann wurde der Druck langsam gesteigert bis Auspressung des Bischofits erfolgte. Die Druckhöhe bestimmte sich dadurch, daß der Druck bei Eintritt der Auspressung nicht mehr zu steigern war. Die Versuche bei Temperaturen unterhalb 15° wurden in gleicher Weise wie beim Steinsalz angestellt. Kontrollversuche, die so angestellt wurden, wie dies beim Steinsalz beschrieben wurde, ergaben selbst nach mehr als 10stündiger Pressung keinen Einfluß der Dauer der Einwirkung auf die Fließgrenze.

Ist das Material nicht ausgepreßt, so zerbröckelt es beim Herausnehmen aus dem Druckzylinder. Ist der Bischofit ausgepreßt, so ist das noch im Zylinder befindliche Material fest verkittet. Die einzelnen Körner sind ausgewalzt und ineinander verhakt. Der so gepreßte Bischofitzylinder läßt sich gut durchsägen und schwach polieren. Auf angeschliffenen Flächen ergaben Wärmekurven kaum Abweichungen von der Kreisform.

Der Fließdruck wurde im Temperaturbereich von — 44° bis + 101° bestimmt. Besonders auffallend ist die starke Zunahme der Fließdruckwerte mit sinkender Temperatur. Es ist nicht ermittelt, ob

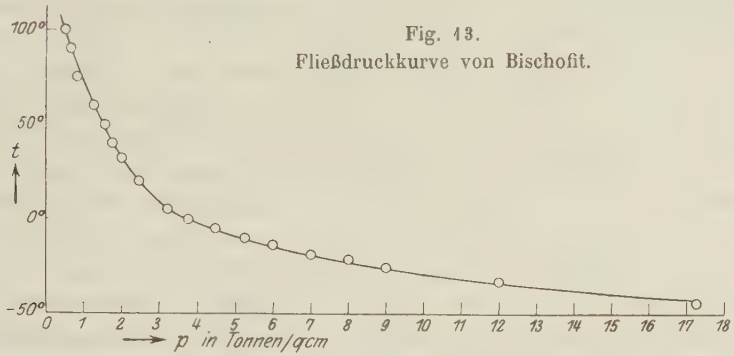



Fig. 13.
Fließdruckkurve von Bischofit.

bei tieferen Temperaturen der Druck noch Gleitungen bewirkt. Versuche derart sind einstweilen unmöglich, sonst wäre darin ein Beweis zu sehen, daß Gleitungsfähigkeit Fließvermögen bedingt.

Die Mittelwerte für die Fließdrucke bei den untersuchten Temperaturen sind in Tabelle 11 zusammengestellt. Nach diesen ist die in Fig. 13 dargestellte Kurve gezeichnet.

Die Mittelwerte umfassen je 12 Bestimmungen.

Die große Plastizität des Bischofits wurde bereits von Przibylla beschrieben (35). Zurückzuführen ist sie auf die Fähigkeit, leicht Gleitungen einzugehen, vgl. Mügge (32).

Tabelle 11.

Bischofit.

(Kristalle von Vienenburg.)

| $t_m$ | $p_m$ | $\pm \Delta p$ | $t_m$ | $p_m$ | $\pm \Delta p$ | $t_m$ | $p_m$ | $\pm \Delta p$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| — 44 | 17251 | 10 | — 5 | 4450 | 10 | 50 | 1550 | 15 |
| — 33 | 12000 | 20 | 0 | 3750 | 10 | 60 | 1245 | 10 |
| — 25 | 9000 | 10 | 5 | 3220 | 10 | 75 | 800 | 10 |
| — 21 | 8000 | 10 | 20 | 2445 | 10 | 90 | 655 | 10 |
| — 18 | 7000 | 15 | 30 | 2100 | 20 | 100 | 510 | 15 |
| — 13 | 6000 | 10 | 32 | 2000 | 10 | | $\Delta t \pm 3$ | |
| — 10 | 5250 | 15 | 40 | 1750 | 10 | | | |

### g) Versuche am Carnallit.

Zu den folgenden Versuchen wurden

1. Material von Siegfried I (Vogelbeck bei Salzderhelden) und
2. Kristalle von Beienrode benutzt.

Das Material von Siegfried I bestand aus grobkörnigen fast einschlußfreien Carnallitaggregaten. Die Kristalle von Beienrode waren gut ausgebildet, homogen und schwach gelblich gefärbt.

Da die Ergebnisse des verschiedenen Materials innerhalb der Fehlergrenzen die gleichen sind, können Einzelbeschreibungen unterbleiben.

Der Carnallit läßt sich, trotzdem er auch einfache Schiebungen eingeht (wenn auch bei Zimmertemperatur viel schwieriger als Bischofit), fein pulvern. Die Versuche wurden in gleicher Weise wie beim Steinsalz angestellt. Kontrollversuche ergaben, daß die Dauer der Einwirkung des Druckes auf die Plastizität ohne Einfluß war.

Der Fließdruck des Carnallits wurde im Temperaturbereich von 0° bis + 160° untersucht.

Ist kein Fließen eingetreten, so ist das Material bröckelig geblieben und fällt beim Herausnehmen aus dem Preßzylinder auseinander. Die einzelnen Körner sind stark verzwillingt. Hat Fließen stattgefunden, so kann man den gepreßten Carnallit als festen, gut zusammenhaltenden Zylinder aus dem Stahlring entfernen. Der Carnallitpreßkörper ist bequem durchzusägen und anzuschleifen. Wärmekurven ergaben weder auf der Zylinderwandung noch auf den angeschliffenen Flächen durch die Achse des Zylinders ausmeßbare Abweichungen von der Kreisform. Die einzelnen Körner sind stark verzwillingt und senkrecht zur Druckrichtung ausgewalzt. Teilweise sind die äußerst feinen Zwillingslamellen schwach gebogen.

Besonders bemerkenswert ist das Verhalten des Carnallits bei Temperaturen unter 10°. Dann nämlich ist bei Drucksteigerung zunächst ein feines lebhaftes Knistern zu vernehmen. Die Fließdruckkurve steigt bei diesen Temperaturen bereits zu bedeutenden Höhen. Bei etwas tieferen Temperaturen steigert sich das Geräusch zu lautem Krachen. Bei diesen Temperaturen konnte selbst bis Drucksteigerung auf 40000 kg/qcm kein Fließen des Carnallits erreicht werden. Diese Geräusche werden bei nicht dichtschließendem Druckbolzen von einem feinen Sprühregen kleiner Carnallitteilchen begleitet. Selbst Material, von dem Teile bereits ausgepreßt waren, zeigte bei Belassung im Zylinder — also bei annähernd dichtester Packung — und erneutem Pressen bei tiefen Temperaturen die gleichen Erscheinungen (vgl. dazu Rinne (38)).

Die Versuche am Schwefel von Rose und Mügge (40) ließen eine

ähnliche Erscheinung erkennen. Die dort gegebene Erklärung ist auf den Carnallit nicht anwendbar, da dieser bei einer Schmelzung in Sylvin und Bischofitlauge zerfällt. Da die herausgeschleuderten Teilchen Bruchstücke von Carnallit waren, wie sich u. d. M. mit Sicherheit erkennen ließ, konnte der Carnallit nicht geschmolzen sein. Wahrscheinlich wird die Erniedrigung der Temperatur die Fähigkeit, einfache Schiebungen einzugehen, derart vermindern, daß der Carnallit bei tiefen Temperaturen nur durch großen Zwang zur einfachen Schiebung veranlaßt werden kann. Genauere Untersuchungen waren zur Zeit nicht möglich. Die Fließdruckkurve (Fig. 14) läßt deutlich die starke Zunahme der Fließdruckwerte mit sinkender Temperatur, und zwar ohne jede Spuren von Unstetigkeit erkennen.

Fig. 14.
Fließdruckkurve von Carnallit.

Aus den Mittelwerten der Tabelle 12a ist die Kurve in Fig. 14 gezeichnet. Die Kontrollversuche am Material von Beienrode sind nur in Tabelle 12b wiedergegeben. Für den Druck schwanken die Fehler zwischen $\pm$ 5 und $\pm$ 100 kg/qcm.

In den Tabellen sind nur die Mittelwerte für je 10 Bestimmungen mitgeteilt.

Das Fließvermögen wird auf der Fähigkeit, Gleitungen einzugehen, beruhen, die Johnsen (15) genauer untersuchte. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß bei höheren allseitigen Drucken der Carnallit die Fähigkeit erhält, außer einfachen Schiebungen Translationen einzugehen, worauf besonders die verbogenen Lamellen, die oben beschrieben wurden, hinweisen.

Tabelle 12a.

Carnallit.

(Kristalle von Siegfried I.)

| $t_m$ | $p_m$ | $\pm \Delta p$ | $t_m$ | $p_m$ | $\pm \Delta p$ | $t_m$ | $p_m$ | $\pm \Delta p$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1,5 | 8000 | 100 | 50 | 1600 | 30 | 104 | 650od.550? | 30 |
| 6 | 5250 | 50 | 59 | 1350 | 10 | 112 | 500 | 20 |
| 7 | 5000 | 25 | 61 | 1275 | 5 | 120 | 450 | 10 |
| 12 | 3850 | 25 | 68 | 1150 | 10 | 135 | 400 | 25 |
| 19 | 3100 | 10 | 70 | 1100 | 50 | 138 | 350 | 10 |
| 20 | 3000 | 20 | 80 | 925 | 5 | 140 | 250 | 20 |
| 29 | 2500 | 15 | 82 | 900 | 15 | 149,5 | 150 | 5 |
| 30 | 2400 | 20 | 90 | 750 | 15 | 151 | 140 | 10 |
| 39 | 2000 | 20 | 100 | 650 | 10 | 155 | 100 | 10 |
| 40 | 1950 | 20 | 103 | 600 | 10 | 160 | 75 | 10 |

Tabelle 12b.

(Kristalle von Beienrode.)

| $t_m$ | $p_m$ | $\pm \Delta p$ | $t_m$ | $p_m$ | $\pm \Delta p$ | $t_m$ | $p_m$ | $\pm \Delta p$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| — 32 | ·/. | — | 40 | 1930 | 10 | 100 | 640 | 20 |
| — 17 | ·/. | — | 50 | 1580 | 30 | 105 | 590 | 10 |
| 4 | 6000 | 50 | 60 | 1260 | 15 | 115 | 470 | 10 |
| 10 | 4015 | 35 | 70 | 1060 | 10 | 130 | 420 | 20 |
| 20 | 3050 | 20 | 80 | 940 | 20 | 140 | 260 | 10 |
| 30 | 2410 | 10 | 90 | 740 | 10 | 150 | 150 | 10 |

·/.: bis 40000 kg/qcm kein Auspressen zu erreichen. $\Delta t \pm 3$.

### h) Schlußbetrachtungen.

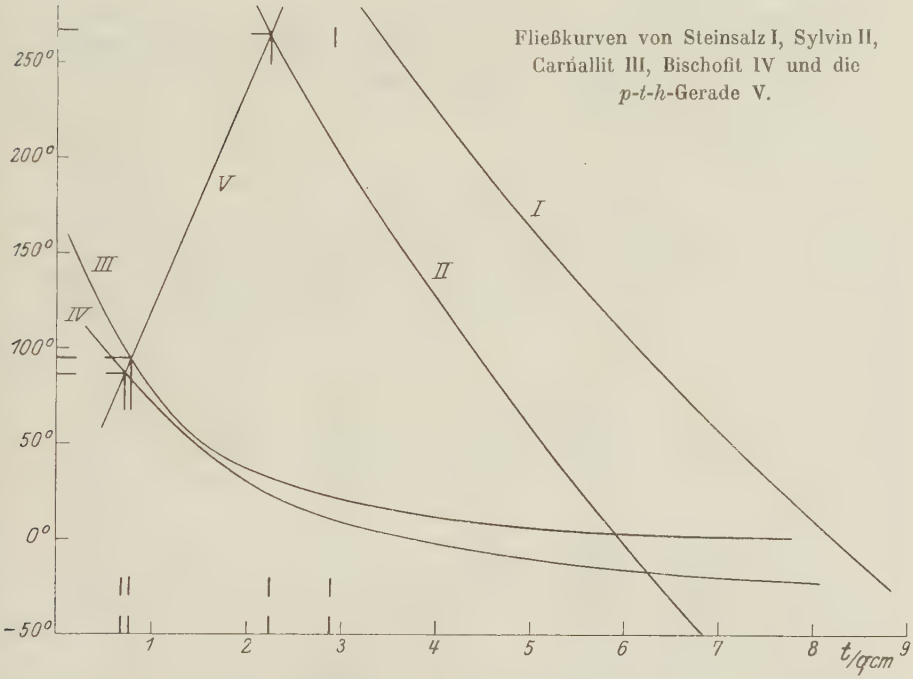
Kristallplastizität beruht nach Mügge (31) auf der Fähigkeit, Translationen einzugehen. Außerdem ist für viele Kristalle eine Verschiebung ihrer Gitterteilchen in Gleitebenen um bestimmte Beträge möglich (einfache Schiebung). Bei beiden Schiebungsarten zerfällt der Kristall mindestens vorübergehend in dünne Gleitlamellen. Bei letzterer verliert der Kristall stets seine Homogenität, bei ersterer verliert er sie stets dann, wenn Krümmung eintritt. Dies wird im allgemeinen der Fall sein, wenn die Beanspruchung nicht parallel der Translationsrichtung erfolgt; sie ist also auch bei Versuchen am einzelnen Kristall im Laboratorium stets zu erwarten, wenn mehrere Translationsrichtungen vorhanden sind und bei Pressungen von Aggregaten auch dann, wenn nur eine Translationseinrichtung vorhanden ist (also z. B. bei *NaCl* aus beiden Gründen).

Sind aber bei Kristallen keine Schiebungselemente vorhanden, so ist ihre plastische Deformierung unmöglich.

Auch ist ein Vergleich amorpher und kristalliner Substanz bezüglich ihrer Plastizität nicht angängig, da die Ursachen der Plastizität für Kristalle und für amorphe Körper (z. B. Gläser) grundverschiedene sind.

Man versuchte, das Fließvermögen von Kristallen (besonders für Metalle) auf teilweise Schmelzungen während der Deformation zurück-

Fig. 15.




zuführen. Beim Carnallit und beim Bischofit haben sich bei den hier angestellten Versuchen nie Spuren einer Zersetzung gezeigt. Auch sind hierzu die Ergebnisse der Schmelzversuche heranzuziehen. Aus diesen ergiebt sich, daß Carnallit bei Drucken von 750 kg/qcm und bei Temperaturen, die nur um wenige Grade tiefer liegen als der Schmelzpunkt — mithin mindestens oberhalb 160°, bei welcher Temperatur der Fließdruck sehr gering ist —, keine Spuren einer Zersetzung aufweist, sondern u. d. M. stets als Carnallit wieder zu identifizieren ist. Das Gleiche gilt für Bischofit bei entsprechenden Temperaturen und Drucken. Desgleichen zeigt das Verhalten der mechanischen Gemenge von *NaCl* und *KCl*, daß keine Mischkristallbildung eingetreten ist, wie das zu erwarten wäre, wenn vorübergehend Schmelzung stattgefunden hätte. Auch

die aus Fig. 9 deutlich erkennbaren Unterschiede der Fließdrucke der Mischkristalle und der mechanischen Gemenge müßten sich bei einer Schmelzung bei vollkommener Auspressung aus dem Zylinder verwischen, was nicht der Fall war.

Mit der oben beschriebenen Apparatur und ausgeführten Methode wurden ergebnislos untersucht:

1. Gips grobkörnig } für $t = 15°$ bis $65°$.
2. Gips feinfaserig }
3. Kainit grobkörnige Aggregate } für $t = 20°$
4. Kainit dichte Massen } bis $65°$.
5. Anhydritkristalle für $t = 20°$ bis $200°$.
6. Kieserit für $t = 20°$ bis $240°$.

} $p = 40000$ kg/qcm.

Tabelle 13.

Fließdruckwerte.

| $t$ | $p$ | $h$ | Steinsalz | Sylvin | Bischofit | Carnallit |
|---|---|---|---|---|---|---|
| — 50 | — | — | 9750 | — | — | ·/. |
| — 25 | — | — | 8850 | 6650 | 9000 | ·/. |
| 0 | — | — | 8250 | 6150 | 3750 | ·/. |
| 25 | 210 | 850 | 7650 | 5700 | 2300 | 2650 |
| 50 | 420 | 1700 | 7100 | 5250 | 1500 | 1650 |
| 75 | 630 | 2550 | 6600 | 4800 | 900 | 1000 |
| 100 | 840 | 3400 | 6150 | 4400 | 500 | 650 |
| 125 | 1050 | 4240 | 5650 | 4000 | — | 400 |
| 150 | 1260 | 5100 | 5250 | 3600 | — | 100 |
| 175 | 1470 | 5950 | 4850 | 3350 | — | — |
| 200 | 1680 | 6800 | 4500 | 3000 | — | — |
| 225 | 1890 | 7750 | 4175 | 2750 | — | — |
| 250 | 2100 | 8500 | 3850 | 2450 | — | — |
| 275 | 2310 | 9350 | 3525 | 2200 | — | — |
| 300 | 2520 | 10200 | 3300 | 1950 | — | — |
| 325 | 2730 | 11050 | 3050 | — | — | — |
| 350 | 2940 | 11900 | 2800 | — | — | — |

$t$: Temperatur — $h$: Erdtiefe für die entsprechende Temp.
$p$: Druck in Erdtiefe $h$ — ·/.: über 40000 kg/qcm.

Fließtiefen.

| | $t$ | $p$ | $h$ |
|---|---|---|---|
| Bischofit . . . | 88 | 700 | 2800 |
| Carnallit . . . | 94 | 750 | 3030 |
| Sylvin . . . . | 266 | 2300 | 9300 |
| Steinsalz . . . | 345 | 2900 | 11700 |

Obwohl bei einigen dieser Minerale sowohl Translations- wie Schiebungselemente vorhanden sind, war ein Auspressen nicht möglich.

Die Abhängigkeit des Fließdruckes von der Temperatur, die Milch (27—29) am Steinsalz zuerst nachwies, ist für die untersuchten Minerale in Fig. 15 zusammen dargestellt. Zur Übersicht der Fließdruckwerte der einzelnen Salze sind in Tabelle 13 für gleiche Temperaturen in Intervallen von 25° — die Werte sind aus den Fließdruckkurven entnommen — die Fließwerte zusammengestellt. Außerdem sind in die Tabelle die Fließdaten eingefügt, die besonders die Fließtiefen $h$ der einzelnen Salze veranschaulichen sollen, die sich aus den Schnittpunkten der einzelnen Fließdruckkurven mit der $p$-$t$-$h$ Geraden ergeben.

Die Zechsteinsalze (bes. Deutschlands) sind nie in solche Tiefen gesunken, die dazu nötig wären, das Steinsalz in einen plastischen Zustand zu versetzen. Zur plastischen Deformierung, die in der Natur zu beobachten ist, wird tektonischer Druck beigetragen haben. Selbst dieser hat Gips, Kainit, Anhydrit und Kieserit plastisch nicht deformieren können, was aus den negativen Ergebnissen leicht zu erklären ist. Vielleicht tragen die Untersuchungen auch dazu bei, die Größe der wirksamen tektonischen Kräfte abzuschätzen.

## II. Einfluß des Druckes auf die Schmelztemperaturen verschiedener Salzminerale.

### a) Methode.

Die Abhängigkeit der Schmelzpunkte verschiedener Minerale der Salzlagerstätten vom Druck wurde mit der Apparatur, die zu den Fließdruckbestimmungen benutzt wurde, untersucht. Die Druckwirkung auf den Schmelzpunkt einer Substanz ist noch sehr wenig bekannt. Eine zusammenfassende Darstellung der wichtigsten Arbeiten bis 1913 ist von J. Johnston (19) erfolgt, dessen Ausführungen sich der Verfasser in allen wesentlichen Punkten anschließt. Besonders setzen Materialschwierigkeiten solchen Versuchen sehr niedrige Grenzen. Mit der Methode von Rose und Mügge, die das Verhalten des Schwefels (40) bis zu Drucken von 20000 kg/qcm studierten, ist es möglich, für sehr viele Stoffe die Stabilitätsgebiete bis zu Drucken von 40000 kg/qcm zu verfolgen. Über 300° darf der benutzte Stahl aber nicht erhitzt werden, da dann durch hohen Druck ein Zusammenstauchen der Druckbolzen und ein Weiten der Druckzylinder bewirkt wird.

Das wichtigste Ergebnis der Arbeit von Rose und Mügge ist die Feststellung gewesen, daß der als Einbettungsmaterial benutzte Ton den Druck so gut verteilt und leitet, daß die Ergebnisse

zu der Annahme berechtigen, daß der vom Manometer angezeigte Druck hydrostatisch ist. Dies schließt nicht aus, daß lokal, z. B. an den Grenzen der eingebetteten Kristalle, kurze Zeit erheblich höher gerichtete Drucke auftreten.

Um über die Annäherung des angewandten Druckes an den hydrostatischen Druck weitere vergleichbare Daten zu erhalten, wurde die Schmelzkurve des Glaubersalzes besonders für weniger hohe Drucke neu aufgenommen und mit den Kurven von Tammann (42) und Block (2) verglichen. Diese Versuche ermöglichen auch eine Kontrolle für die Ablesungsfehler von Druck und Temperatur. Die hier verwandte Methode gestattet es allerdings nicht, die Abhängigkeit der Volumänderungen und der Schmelzwärmen vom Druck aufzunehmen. Deshalb ist es auch nicht möglich, den Schmelzkurven zugehörige Interpolationsformeln aufzustellen.

Bei Benutzung verschiedener Druckzylinder wurden zur Kontrolle stets mehrere Schmelzpunkte eines Stoffes bestimmt, jeder bei einem Drucke, der mit zwei verschiedenen Zylindern zu erhalten war. So überdecken sich die Kurven, die durch die einzelnen Koordinatenpunkte zu legen sind, teilweise. Es fand sich, daß die Fehler, die bei Benutzung verschiedener Zylinder entstehen, innerhalb der sonstigen Versuchsfehlergrenzen liegen, so daß die Versuche auch in dieser Hinsicht reproduzierbar sind.

Der Einbettungston stammte von Gr.-Almerode aus dem Tertiär bei der Braunkohlengrube Faulbach. Derselbe wurde lufttrocken verwandt. Frisches feuchtes Material wurde bei 100° langsam getrocknet. Die mikroskopische Untersuchung des Tones zeigt, daß derselbe aus äußerst feinkörnigen ($\ominus = 5\mu$) kolloiden trüben Fetzen besteht. Dazwischen sind in einzelnen Tonpartien kleine Bruchstücke vermutlich von Quarz und Feldspat eingelagert. Der Ton wird fein zerrieben.

Nach einer festgestampften Tonschicht wird der zu pressende Kristall in Ton so eingebettet, daß er hinreichend weit von der inneren Wandung des Stahlzylinders, vom Druckbolzen und von der Gegenplatte entfernt bleibt, da der Druck sonst kein hydrostatischer ist. Darauf wird die ganze Beschickung im Zylinder langsam gepreßt. Nachdem eine gute Einstellung des Druckgleichgewichtes erreicht ist, was daran zu erkennen ist, daß das Manometer fast konstanten Druck anzeigt, wird der Ofen langsam angeheizt. Da geringe noch vorhandene Ungleichheiten im Ton etwas nachgeben und bewirken, daß der Druck im Laufe einer Stunde um etwa 1—2% des eingestellten Druckes sinkt, wird durch Nachziehen des Preßkolbens der Druck während des Versuches auf der eingestellten Höhe gehalten. Die Temperatur wird langsam bis auf 50° unter den Schmelzpunkt ge-

steigert, sodann in je 15 Minuten um etwa 1—2° erhöht. Bei den Kontrollversuchen wird durch Unterbrechen des Heizstromes und erneutes Heizen die Temperatur eine Stunde lang auf ± 3° konstant gehalten. Diese Zeit dürfte genügen, um bei der an sich langsam und zu nicht sehr hohen Temperaturen erfolgten Heizung die Temperaturdifferenzen zwischen Thermoelement und Kristall in dem Intervall ± 5° zu halten. Diese Fehler sind auf die relative Lage der Schmelzpunkte ohne Einfluß, da alle Versuche einer Versuchsreihe in gleicher Weise unternommen wurden. Sie sind daher nur für die absoluten Schmelztemperaturen und auch nur dann, wenn diese sehr hoch sind, von Bedeutung. Die Schmelzpunkte absolut genommen liegen demnach konstant um wenige Grad tiefer als die in den Tabellen angegebenen Werte. Bezüglich der Ablesungsfehler von Druck und Temperatur sei auf die Einleitung verwiesen.

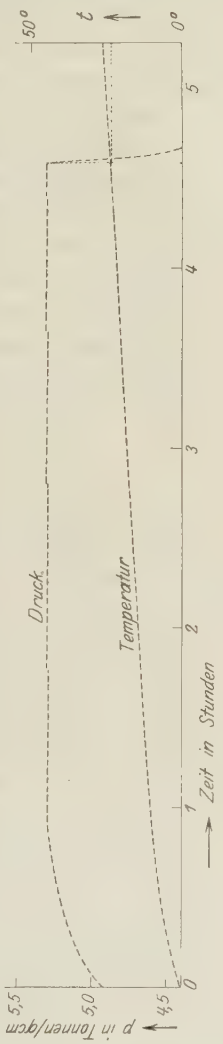



Fig. 16. Bestimmung der Schmelztemperatur aus dem Schnitt der Erhitzungskurve mit der Druckordinate für den Zeitpunkt, an dem der Druck plötzlich stark fällt.

### b) Versuche am Glaubersalz.

Zur Anwendung gelangten aus wässeriger Lösung gewonnene Kristalle, die klar, rein und optisch einheitlich und einwandfrei waren. Nur für bestimmte Versuche wurden einschlußreiche Kristalle untersucht.

Bei den Versuchen wurden Bruchstücke von 3—8 mm Länge gepreßt.

Bei Eintritt einer Schmelzung des Kristalls drang die Schmelzlösung in die Poren des Einbettungstones ein, so daß die Beschickung etwas zusammensackte. Dadurch wurde das Druckgleichgewicht aufgehoben und das Manometer ging in demselben Augenblicke zu bedeutend niederen Drucken. Beigegebenes Diagramm (Fig. 16) läßt erkennen, auf welche Weise so die Schmelztemperatur gefunden wurde. Nur bei sehr kleinen Bruchstücken wurde die Schmelztemperatur durch Einengungsversuche bestimmt. Zur Kontrolle, besonders der mit Hilfe der ersten Methode gefundenen Werte, wurde für fast die gleichen Drucke je ein neues Kristallbruchstück auf die zu jedem Drucke gehörige Temperatur vermindert

um etwa 2° erhitzt, eine Stunde auf dieser Temperaturhöhe gehalten und unter Druck wieder abgekühlt. Ist der Kristall nach dem Versuch als nichtgeschmolzen zu erkennen, so dürfen mit Recht die gefundenen Werte als hinreichend genau benutzt werden. In der gleichen Weise geht das Einengungsverfahren vor sich. Inter- und Extrapolationen einer durch bereits festgelegte Punkte gezogenen Kurve vermögen die Grenzen sehr einzuengen und die Anzahl der Versuche bedeutend zu vermindern.

Ist das Glaubersalz noch nicht geschmolzen, so läßt es sich als solches durch Höhe der Brechungsexponenten mit Hilfe der Einbettungsmethode und durch die Bestimmung des Charakters der Doppelbrechung, der gut aus dem Achsenbild zu bestimmen war, identifizieren. Besondere Dienste leistet hierbei auch das Material mit den Flüssigkeitseinschlüssen, die bei jeder Schmelzung — sei diese kongruent oder nicht — verschwinden, oder ihre Anordnung und Größe ändern.

Bei der Schmelzung erfolgt, wie seit langem bekannt (Faraday und Löwel), ein Zerfall des Glaubersalzes nach der Gleichung

$$m\,Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O \underset{p=1}{\overset{t=32{,}6}{\rightleftharpoons}} n\,Na_2SO_4 + \text{Lösung}.$$

Bei dieser Temperatur und diesem Druck sind Glaubersalz, Thenardit und eine Lösung im Gleichgewichte. Hierzu ist zu bemerken, daß nach den Versuchen von Tammann (42) die Löslichkeit des wasserfreien Natriumsulfats in der Schmelzlösung (bei konstanter Temperatur) mit zunehmendem Druck zunimmt. In dem von Tammann untersuchten Druckbereiche ist die Löslichkeit jedoch noch nicht so groß, daß das wasserfreie Natriumsulfat aus dem System verschwindet. Vermutlich wird aber der Übergang von dem Dreiphasensystem in ein Zweiphasensystem auf der Schmelzkurve einen **Knickpunkt** bedingen, entgegen der Annahme Tammanns (42), daß die Schmelzkurve bei einem solchen Übergange kontinuierlich weitergehe.

Bei den neu angestellten Versuchen ist die Schmelzkurve des Glaubersalzes außer in dem von Tammann (42) und Block (2) untersuchten Druckbereich bis 7000 kg/qcm aufgenommen. Hierbei ergab sich, daß die durch die gefundenen Werte der Schmelztemperaturen zu legende Kurve durch das bereits von Tammann festgelegte Maximum geht und sodann bei etwa 5000 kg/qcm und 24,5° einen Knick aufweist. Bei höheren Drucken bewirkt der Druck jedoch wieder eine Erhöhung des Schmelzpunktes (s. Fig. 17).

Die mikroskopische Untersuchung hat gezeigt, daß im Bereich von 1 bis 5000 kg/qcm als Endprodukt der Schmelzung zumindest zwei verschiedene Substanzen — durch die Höhe der Brechungsexponenten

gut zu unterscheiden — vorliegen. Besonders bei den Versuchen bei 500 kg/qcm, 1000 kg/qcm und 1820 kg/qcm fand sich an der Stelle, an welcher der Kristall gelegen hatte, eine makroskopisch sichtbare Anreicherung einer von Glaubersalz durchaus verschiedenen Substanz, die

Fig. 17.
Schmelzkurve von Glaubersalz verglichen mit der reziproken Löslichkeitskurve von $Na_2SO_4$ in der Schmelze von $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ für 50°, dargestellt durch den Prozentgehalt $C$ von $Na_2SO_4$ beim Schmelzen von Glaubersalz in der Schmelzlösung. (Leere Kreise: Schmelzpunkte; volle Kreise: Kontrollpunkte).

nach der Höhe der Brechung, wie sie mit der Einbettungsmethode annähernd bestimmt wurde, auf wasserfreies Natriumsulfat schließen läßt. In der diese Anhäufung umgebenden Aureole im Einbettungstone waren mindestens zwei verschiedene, wenn auch nicht näher bestimmbare Substanzen vertreten. In dem Bereiche über 5000 kg/qcm war in der

## Tabelle 14.
## Glaubersalz.
(Erläuterungen s. Ende der Tabelle).

| $p$ in kg/qcm | $t$ | | Bemerkungen |
|---|---|---|---|
| | $v$ | $u$ | |
| 1 | 32,7 | | Schmelzbestimmung |
| 460 | 33,0 | | $E$ 2 |
| 500 | 33,3 | | $E$ 4 |
| 510 | 33,5 | | $E$ 4 |
| 590 | | 32,8 | $E$ 2 |
| 610 | | 33,0 | $E$ 2 |
| 750 | | 33,0 | $E$ 1 |
| 860 | | 32,5 | $E$ 2 |
| 860 | 33,5 | | $E$ 4 |
| 900 | 33,0 | | $E$ 4 |
| ·/. 1100 | | 32,6 | 2 |
| 1120 | 33,0 | | 4 |
| ·/. 1400 | | 32,5 | 1 |
| 1500 | 32,7 | | 4 |
| ·/. 1660 | | 32,2 | |
| 1820 | 32,3 | | $p$ zurück 4 |
| ·/. 1925 | | 31,7 | 2 |
| ·/. 2200 | 31,6 | | $p$ um 500 kg/qcm zurück 4 |
| ·/. 2300 | | 31,3 | 1 |
| ./. 2600 | | 30,5 | 1 |
| 2600 | 31,0 | | $p$ zurück 4 |
| ·/. 3000 | | 29,7 | 2 |
| 3000 | 30,2 | | $p$ um 600 kg/qcm zurück 3 |
| ·/. 3200 | | 29,1 | 2 |
| 3480 | | 28,7 | 1 |
| 3500 | 29,0 | | $p$ zurück 3 |
| 3740 | 28,5 | | $p$ zurück 3 |
| 3820 | | 27,8 | 1 |
| ·/. 4040 | | 27,0 | 1 |
| 4200 | 27,0 | | $p$ zurück 3 |
| 4320 | | 26,3 | 1 |
| ·/. 4580 | | 25,5 | 1 |
| 4600 | 26,0 | | $p$ zurück 3 |
| ·/. 4840 | | 24,8 | 1 |
| 4980 | 24,7 | | $p$ zurück 3 |
| ·/. 5080 | | 24,0 | 2 |
| 5200 | 27,0 | | $p$ um 1000 kg/qcm zurück 3 |
| ·/. 5400 | | 27,0 | 2 |
| 5500 | 29,0 | | $p$ zurück 5 |
| ·/. 5650 | | 29,0 | 2 |
| 5700 | | 29,5 | 2 |
| 5800 | 31,0 | | $p$ zurück 5 |
| 5950 | | 31,0 | 2 |

Tabelle 14 (Fortsetzung).

| $p$ in kg/qcm | $t$ | | Bemerkungen |
|---|---|---|---|
| | $v$ | $u$ | |
| 6000 | 31,8 | | $p$ zurück 5 |
| */. 6200 | | 32,0 | 2 |
| 6300 | 33,2 | | $p$ zurück 5 |
| */. 6400 | | 33,0 | 2 |
| 6500 | 34,0 | | $p$ zurück 5 |
| */. 6700 | | 34,5 | 2 |
| 6800 | 35,0 | | $p$ zurück 5 |
| */. 6900 | | 35,0 | 2 |
| 7000 | 35,7 | | $p$ um 1000 kg/qcm zurück 5 |
| */. 7100 | | 35,0 | 2 |
| 7300 | 36,5 | | $p$ zurück 5 |
| 7500 | | 36,0 | 2 |
| */. 7500 | | 36,5 | 2 |

*/. : Kristalle mit Flüssigkeitseinschlüssen.
$v$ : Kristalle verändert.
$u$ : Kristalle unverändert.
$E$ : Einengungsversuche.
1 : Ton ohne Aureole um eingebetteten Kristall.
2 : Im Ton Spuren einer Aureole um eingebetteten Kristall.
3 : Im Ton große Aureole.
4 : Im Ton große Aureole mit Bodenkörper.
5 : Im Ton große Aureole ohne Bodenkörper.

Tonaureole kein Restkörper in merklicher Anhäufung zu finden. Ob es sich bei den Schmelzen bei diesen Drucken um eine andersgeartete Zersetzung oder um ein kongruentes Schmelzen handelt, läßt sich nicht entscheiden. Für die Annahme, daß bei höheren Drucken das Glaubersalz in eine andere Modifikation übergehe, wodurch der Knickpunkt in der Kurve erklärbar wäre, ist kein Anhaltspunkt vorhanden.

Ein Vergleich der neu bestimmten Werte mit denen von Tammann und Block (nach Tabelle 15) zeigt, daß die Fehlergrenzen der Methode beim Glaubersalz sehr eng sind. Da diese weitgehendst aus den Fehlern der Druck- und Temperaturbestimmungen erklärbar sind, dürfte wohl kaum daran zu zweifeln sein, daß der im Druckzylinder wirksame Druck hier ganz wesentlich hydrostatisch ist[1]).

Eine Extrapolation — der für diese Ausmaße allerdings eine gewisse Unsicherheit anhaftet — der reziproken Löslichkeitskurve des wasserfreien Natriumsulfats in der Schmelzlösung nach den Bestimmungen von

1) Vor Eintritt eines guten Druckgleichgewichtes werden natürlich lokal Druckerhöhungen sich einstellen, die aber vermutlich nur ganz kurze Zeit anhalten.

Tabelle 15.
Glaubersalz.

| Nr. | $p$ in kg/qcm | $t$ | | | | IV—I | IV—II | IV—III |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | I | II | III | IV | | | |
| 1 | 1 | 32,60 | 32,70 | — | 32,70 | 0,10 | 0,00 | — |
| 2 | 100 | 32,65 | 32,75 | 32,65 | — | — | — | — |
| 3 | 200 | 32,68 | 32,76 | 32,68 | — | — | — | — |
| 4 | 290 | — | 32,79 | — | — | — | — | — |
| 5 | 380 | — | 32,81 | — | — | — | — | — |
| 6 | 495 | — | 32,83 | 32,72 | — | — | — | — |
| 7 | 500 | — | — | 32,72 | 33,20 | — | — | 0,48 |
| 8 | 630 | — | 32,79 | — | — | — | — | — |
| 9 | 725 | 32,76 | — | — | — | — | — | — |
| 10 | 770 | — | 32,71 | — | — | — | — | — |
| 11 | 1000 | 32,56 | 32,58 | 32,56 | — | — | — | — |
| 12 | 1120 | — | — | 32,46 | 33,00 | — | — | 0,54 |
| 13 | 1126 | — | 32,46 | — | — | — | — | — |
| 14 | 1160 | — | 32,44 | — | — | — | — | — |
| 15 | 1500 | 32,12 | 32,12 | 32,14 | 32,70 | 0,58 | 0,58 | 0,56 |
| 16 | 1512 | — | 32,08 | — | — | — | — | — |
| 17 | 1820 | — | — | 31,70 | 32,30 | — | — | 0,60 |
| 18 | 1825 | — | 31,60 | 31,69 | — | — | — | — |
| 19 | 1925 | — | 31,44 | — | — | — | — | — |
| 20 | 2000 | 31,41 | 31,44 | 31,42 | — | — | — | — |
| 21 | 2200 | — | 30,94 | 31,06 | 31,60 | — | 0,66 | 0,54 |
| 22 | 2300 | 30,76 | — | — | — | — | — | — |
| 23 | 2400 | — | 30,60 | — | — | — | — | — |
| 24 | 2500 | 30,43 | 30,32 | — | — | — | — | — |
| 25 | 2600 | — | 30,16 | 30,20 | 31,00 | — | 0,84 | 0,80 |
| 26 | 2700 | — | 29,90 | — | — | — | — | — |
| 27 | 2850 | — | 29,50 | — | — | — | — | — |
| 28 | 3000 | 29,17 | 28,97 | 29,17 | 30,20 | 1,03 | 1,23 | 1,03 |
| 29 | 3500 | — | — | 27,63 | 29,00 | — | — | 1,37 |
| 30 | 3740 | — | — | 26,40 | 28,50 | — | — | 2,10 |
| 31 | 4200 | — | — | 25,00 | 27,00 | — | — | 2,00 |
| 32 | 4600 | — | — | 23,29 | 26,00 | — | — | 2,71 |
| 33 | 4980 | — | — | 21,39 | 24,70 | — | — | 3,31 |
| 34 | 5200 | — | — | — | 27,00 | — | — | — |
| 35 | 5500 | — | — | — | 29,00 | — | — | — |

I: Best. von Tammann.
II: Best. von Block.
III: a. d. Tammannschen Interpolationsformel berechnet.
IV: Neu bestimmt.

Tammann bis zur Löslichkeit $\infty$ führt zu dem Druck, bei dem die Schmelzkurve den Knick aufweist. Die Extrapolation ist deshalb berechtigt, weil im allgemeinen die Löslichkeit bei Volumabnahme auf

der Schmelzkurve mit zunehmendem Druck zunimmt, was beim Glaubersalz oberhalb 500 kg/qcm eintritt.

Man darf deshalb vermuten, daß bei höheren Drucken das Glaubersalz kongruent schmilzt. In Tabelle 14 sind die Schmelzpunktkoordinaten und die Bestimmungen der Kontrollpunkte zusammengestellt, nach denen Fig. 17 gezeichnet ist. In Tabelle 15 sind die Werte Tammanns und Blocks mit den neu bestimmten vergleichend zusammengestellt.

### c) Versuche am Kainit.

($KClMgSO_4 3 H_2O$.)

Zu den folgenden Versuchen wurden Kristalle vom Kaliwerk Asse (Wittmar) verwandt. Diese waren gut ausgebildet, chemisch rein und einschlußfrei. Einschlußreiche Kristalle wurden zu den Kontrollversuchen benutzt. Optisch waren alle einheitlich und einwandsfrei.

Bei den Versuchen wurde genau wie beim Glaubersalz verfahren. Zur Anwendung gelangten Bruchstücke von 3—6 mm Länge, von denen die kleinsten bei den höchsten Drucken verwandt wurden. Nach sorgfältiger Einbettung in Ton wurden die Schmelzpunktkoordinaten in gleicher Weise bestimmt, wie dies beim Glaubersalz geschehen ist. Die Erhitzung im elektrischen Ofen war sehr andauernd, um die Temperaturdifferenzen zwischen Ton und Stahl möglichst auszugleichen, was bei sehr hohen Drucken notwendig war, da bei sehr hohen Drucken der Einfluß des Druckes auf die Erhöhung der Schmelztemperatur für Kainit sehr gering ist.

Um das Endprodukt hat sich, falls der Kristall sich zersetzt hat, eine große Aureole gebildet. War der Kristall noch nicht geschmolzen, so war eine solche nicht vorhanden (nur zuweilen in Spuren angedeutet).

Das Beständigkeitsgebiet des Kainits ist bis zu Drucken von 42000 kg/qcm untersucht.

Ist der Kainit nicht geschmolzen, so ist dies einmal am Fehlen einer Aureole zu erkennen. Zweitens sind die Bruchstücke vollständig klar und durchsichtig, wenn auch etwas zertrümmert, was gleich zu Beginn beim Zusammenpressen bis zur Erreichung eines guten Druckgleichgewichtes erfolgt ist. Die Bruchstücke sind durch Höhe der Brechungsexponenten mit der Einbettungsmethode und durch den Charakter der Doppelbrechung, der aus dem Achsenbild gut zu bestimmen war, stets als Kainit zu identifizieren.

Besonders lassen die Versuche mit Kristallen, die reich an Einschlüssen waren, an der unveränderten Form und regelmäßigen Lage der Einschlüsse im Kristall die Beständigkeit des Kainits bei den angewandten Drucken und Temperaturen einwandfrei erkennen.

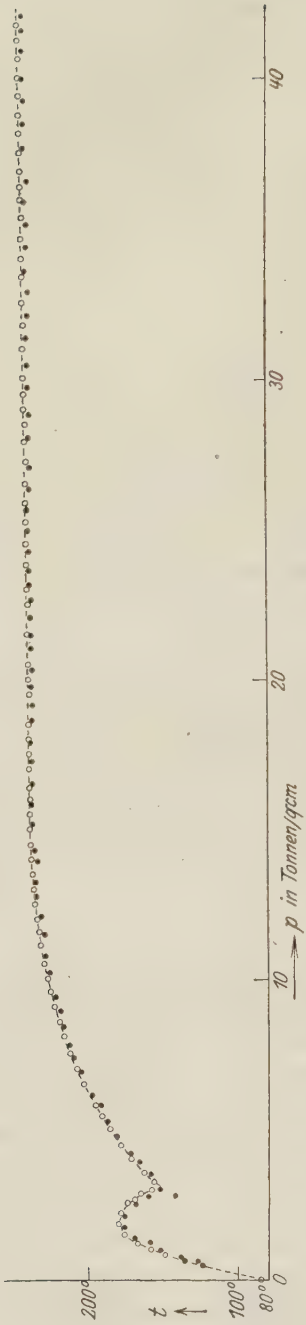



Fig. 18. Schmelzkurve von Kainit.

Nach Untersuchungen Meyerhoffers (26) geht die inkongruente Schmelzung des Kainits nach der Gleichung

$$m\,KClMgSO_4\,3\,H_2O \underset{p=1}{\overset{t=85^\circ}{\rightleftarrows}} n\,KCl + o\,Mg_2K_2(SO_4)_3 + p\,MgSO_4H_2O + \text{Schmelzlösung.}$$

$$(m\ \text{Kainit} \underset{p=1}{\overset{t=85^\circ}{\rightleftarrows}} n\,\text{Sylvin} + o\ \text{Langbeinit} + p\,\text{Kieserit} + \text{Schmelzlösung}).$$

vor sich. Die Versuche haben ergeben, daß der Druck die Zersetzungstemperatur erhöht, wie dies nach den Untersuchungen Meyerhoffers (26) zu erwarten war. Die Schmelztemperatur erreicht jedoch bei 180° und 1850 kg/qcm Druck ein Maximum, senkt sich bis auf 152° bei 3000 kg/qcm. Bei diesen Drucken erfährt die Schmelzkurve einen Knick. Im weiteren Verlaufe der Kurve bewirkt der Druck wieder eine Erhöhung der Schmelztemperatur bis zu dem höchst erreichten Drucke von 42000 kg/qcm[1]). Die mikroskopische Untersuchung der Restkörper im Ton ergab, daß an der Stelle, an der der Kristall gelegen hatte, eine Anhäufung isotroper und doppelbrechender Substanzen vorlag. Diese Restprodukte waren aber einer näheren Untersuchung unzugänglich, im besonderen konnte nicht entschieden werden, ob mehr als zwei Substanzen vorlagen. Jedoch ist es möglich, daß nach dem Knickpunkt der Kurve die Schmelzprodukte um einen der Bodenkörper vermindert sind. Hierbei könnte es sich

1) Ein bei einigen Versuchen schwach angedeutetes Minimum zwischen $p = 7000$ kg/qcm bis 11000 kg/qcm konnte auch bei Wiederholung nicht sichergestellt werden.

Tabelle 16.

Kainit.

(Erläuterung s. am Ende der Tabelle).

| $p$ in kg/qcm | $t$ | | Bemerkungen |
|---|---|---|---|
| | $v$ | $u$ | |
| 1 | 85 | | Schmelzpunktbestimmung * |
| 450 | | 124 | 2 |
| ·/. 600 | | 127 | 1 |
| 625 | | 136 | 1 |
| ·/. 750 | | 138 | 1 |
| 800 | 149 | | $p$ um 200 kg/qcm zurück 3 |
| ·/. 975 | | 152 | 1 |
| 1000 | 158 | | $p$ zurück 4 |
| 1200 | 167 | | $p$ zurück 3 |
| 1250 | | 159 | 1 |
| ·/. 1375 | | 169 | 1 |
| 1450 | 176 | | $p$ zurück 4 |
| ·/. 1725 | | 176 | 1 |
| 1850 | 180 | | $p$ um 200 kg/qcm zurück 3 |
| ·/. 2100 | | 176 | 1 |
| 2200 | 178 | | $p$ zurück 3 |
| 2300 | | 168 | 1 |
| 2550 | 174 | | $p$ zurück 3 |
| 2650 | | 169 | |
| ·/. 2750 | | 160 | 2 |
| 2800 | | 142 | 1 |
| 2850 | 165 | | $p$ zurück 3 |
| 2975 | 158 | | $p$ zurück 3 |
| 3000 | | 152 | 2 |
| 3250 | 156 | | $p$ zurück 3 |
| ·/. 3500 | | 158 | 2 |
| 3600 | 162 | | $p$ um 1000 kg/qcm zurück 3 |
| ·/. 3900 | | 165 | 2 |
| 4000 | 171 | | $p$ zurück 3 |
| ·/. 4200 | | 171 | 2 |
| 4400 | 178 | | $p$ um 1000 kg/qcm zurück 3 |
| 4750 | | 180,5 | 1 |
| 5000 | 185 | | $p$ zurück 3 |
| ·/. 5250 | | 187 | 1 |
| 5350 | 190,5 | | $p$ zurück 3 |
| 5800 | | 191 | 1 |
| 5800 | 195 | | $p$ um 1000 kg/qcm zurück 3 |
| ·/. 6100 | | 197 | 2 |
| 6500 | 203 | | $p$ zurück 3 |
| 6900 | | 204 | 2 |
| 7000 | 207 | | $p$ zurück 3 |
| ·/. 7350 | | 209 | 2 |
| 7500 | 211 | | $p$ zurück 3 |

Tabelle 16 (Fortsetzung).

| $p$ in kg/qcm | $t$ | | Bemerkungen |
|---|---|---|---|
| | $v$ | $u$ | |
| 7800 | | 212 | 2 |
| 8100 | 216 | | $p$ um 2000 kg/qcm zurück 3 |
| 8400 | | 216 | 2 |
| 8575 | 218 | | $p$ zurück 3 |
| ·/. 8950 | | 217 | 2 |
| 9100 | 222 | | $p$ um 1000 kg/qcm zurück 3 |
| ·/. 9400 | | 221 | 2 |
| 9600 | 224 | | $p$ zurück 3 |
| 10000 | 226,5 | | $p$ zurück 3 |
| ·/. 10200 | | 225 | 2 |
| 10525 | 229 | | $p$ um 2000 kg/qcm zurück 3 |
| ·/. 10775 | | 228 | 2 |
| 11150 | 231 | | $p$ zurück 3 |
| ·/. 11250 | | 229 | 2 |
| 11300 | 232 | | $p$ um 3000 kg/qcm zurück 3 |
| 12000 | 234 | | $p$ zurück 3 |
| ·/. 12100 | | 231 | 2 |
| 12500 | 235 | | $p$ zurück 3 |
| ·/. 12750 | | 234 | 2 |
| 13000 | 236 | | $p$ um 3000 kg/qcm zurück 3 |
| ·/. 13250 | | 234 | 2 |
| 13500 | 236 | | $p$ zurück 3 |
| ·/. 13950 | | 233 | 2 |
| 14000 | 237 | | $p$ zurück 3 |
| ·/. 14300 | | 235 | 2 |
| 14475 | 237 | | $p$ um 3000 kg/qcm zurück 3 |
| 15000 | 238 | | $p$ zurück 3 |
| ·/. 15150 | | 237 | 2 |
| 15500 | 238 | | $p$ zurück 3 |
| 15800 | | 237 | 2 |
| 16000 | 239 | | $p$ zurück 3 |
| 16400 | 239 | | $p$ um 4000 kg/qcm zurück 3 |
| ·/. 16300 | | 237 | 2 |
| 17000 | 239 | | $p$ zurück 3 |
| ·/. 17250 | | 237 | 2 |
| 17500 | 239,5 | | $p$ zurück 3 |
| 17850 | | 238 | 2 |
| 18000 | 239 | | $p$ zurück 3 |
| 18500 | 240 | | $p$ um 4000 kg/qcm zurück 3 |
| ·/. 18650 | | 237 | 2 |
| 19150 | | 237 | 1 |
| 19500 | 239 | | $p$ zurück 3 |
| ·/. 19750 | | 238 | 2 |
| 20000 | 240 | | $p$ um 4000 kg/qcm zurück 3 |

Tabelle 16 (Fortsetzung).

| $p$ in kg/qcm | $t$ | | Bemerkungen |
|---|---|---|---|
| | $v$ | $u$ | |
| ·/. 20300 | | 237 | 2 |
| 20500 | 240 | | $p$ zurück 3 |
| 21050 | | 238 | 2 |
| 21450 | | 238 | 2 |
| 21500 | 241 | | $p$ zurück 3 |
| ·/. 22050 | | 238 | 2 |
| 22500 | 240 | | $p$ zurück 3 |
| ·/. 22650 | | 237 | 1 |
| 23000 | 241 | | $p$ zurück 3 |
| ·/. 23150 | | 239 | 2 |
| 23600 | | 239 | 2 |
| 23800 | 241 | | $p$ zurück 3 |
| ·/. 24250 | | 239 | 2 |
| 24500 | 242 | | $p$ zurück 3 |
| ·/. 25050 | | 240 | 2 |
| 25250 | 242 | | $p$ um 5000 kg/qcm zurück 3 |
| ·/. 25650 | | 241 | 2 |
| 25850 | 242 | | $p$ zurück 3 |
| ·/. 26300 | | 239 | 2 |
| 26500 | 242 | | $p$ zurück 3 |
| ·/. 27050 | | 239 | 2 |
| 27250 | 242 | | $p$ zurück 3 |
| 27900 | 243 | | $p$ um 6000 kg/qcm zurück 3 |
| 28050 | | 240 | 2 |
| 28500 | 242 | | $p$ zurück 3 |
| ·/. 28800 | | 239 | 2 |
| 29000 | 243 | | $p$ zurück 3 |
| 29050 | 243 | | $p$ um 6000 kg/qcm zurück 3 |
| ·/. 29700 | | 241 | 2 |
| 30050 | 244 | | $p$ zurück 3 |
| ·/. 30450 | | 241 | 1 |
| 31000 | 244 | | $p$ zurück 3 |
| ·/. 31350 | | 242 | 2 |
| 31800 | 244 | | $p$ um 6000 kg/qcm zurück 3 |
| ·/. 32100 | | 242 | 2 |
| 32550 | 245 | | $p$ zurück 3 |
| ·/. 32900 | | 241 | 1 |
| 33150 | 245 | | $p$ um 7000 kg/qcm zurück 3 |
| ·/. 33350 | | 243 | 2 |
| 34000 | 245 | | $p$ zurück 3 |
| ·/. 34400 | | 242 | 2 |
| 34650 | 246 | | $p$ zurück 3 |
| ·/. 35150 | | 242 | 2 |
| 35350 | 245 | | $p$ zurück 3 |

Tabelle 16 (Fortsetzung).

| $p$ in kg/qcm | $t$ | | Bemerkungen |
|---|---|---|---|
| | $v$ | $u$ | |
| 35900 | | 244 | 2 |
| 35950 | 246 | | $p$ zurück 3 |
| 36400 | 246 | | $p$ zurück 3 |
| */. 36575 | | 241 | 1 |
| 36900 | 246 | | $p$ zurück 3 |
| 37500 | 247. | | $p$ zurück 3 |
| 37650 | | 244 | 2 |
| 38150 | 247 | | $p$ um 7000 kg/qcm zurück 3 |
| */. 38475 | | 244 | 2 |
| 38750 | 247 | | $p$ zurück 3 |
| 39250 | | 244 | 2 |
| 39400 | 247 | | $p$ um 7800 kg/qcm zurück 3 |
| */. 39950 | | 245 | 2 |
| 40000 | 248 | | $p$ zurück 3 |
| 40625 | 248 | | $p$ zurück 3 |
| */. 40875 | | 245 | 1 |
| 41225 | 249 | | $p$ um 9000 kg/qcm zurück 3 |
| 41550 | | 245 | 2 |
| 41750 | 249 | | $p$ zurück 3 |
| */. 42050 | | 245 | 2 |

*/.: Kristalle mit Flüssigkeitseinschlüssen (und Gaseinschlüssen).
$v$: Kristalle verändert.
$u$: Kristalle unverändert.
1: Ton ohne Aureole um eingebetteten Kristall.
2: im Ton Spuren einer Aureole um eingebetteten Kristall.
3: im Ton große Aureole.
4: im Ton große Aureole mit Bodenkörper.
5: im Ton große Aureole ohne Bodenkörper.
*: Best. von Meyerhoffer.

um Sylvin oder Langbeinit handeln. Weil beide Minerale isotrop und ihre Brechungsexponenten nur wenig verschieden voneinander sind (s. Görgey (9)), ist diese Frage nicht sicher zu entscheiden. Selbst wenn beide Minerale vorhanden wären, könnten sie aus der in den Ton eingedrungenen — also von den Bodenkörpern getrennten — Schmelzlösung auskristallisiert sein. Die Schmelzpunktkoordinaten sind in Tabelle 16 zusammengestellt. Daraus ist die Schmelzkurve des Kainit in Fig. 18 gezeichnet.

### d) Versuche am Bischofit.

($MgCl_2 6 H_2O$).

Zu den Versuchen wurden Kristalle von Vienenburg benutzt. Diese waren rein, einschlußfrei und optisch homogen. Für einige Kontrollversuche wurden einschlußreiche Kristalle verwandt.

Bei den Versuchen wurden Bruchstücke von 3 bis 6 mm Länge gepreßt, nur bei geringen Drucken kamen in dem dann benutzten weiteren Druckzylinder Bruchstücke von 5 bis 9 mm Länge zur Verwendung. Als Einbettungsmaterial diente Ton.

Nach sorgfältiger Einbettung des Kristalls wurde zunächst ein geeignetes Druckgleichgewicht hergestellt, sodann der Ofen langsam angeheizt und die Temperatur in der Nähe des Schmelzpunktes in einer Stunde um 4 bis 5° erhöht. Dadurch wird die Temperaturausgleichung zwischen Stahl und Ton eine sehr gute.

Der Eintritt einer Schmelzung des Kristalls wurde in der gleichen Weise wie beim Glaubersalze erkannt. Bei großen Kristallbruchstücken in relativ wenig Einbettungston durchfeuchtete die Schmelze den gesamten Ton, so daß dieser plastisch und völlig aus dem Zylinder gepreßt wurde. In den meisten Fällen bildete sich jedoch nur eine große Aureole um die Stelle, an der der Kristall gelegen hatte. In derselben Weise wie beim Glaubersalz wurden Kontrollversuche angestellt, um über das Beständigkeitsgebiet des Bischofits größere Sicherheit zu gewinnen.

Bei den angestellten Untersuchungen ist das Beständigkeitsgebiet des Bischofits bis zu Drucken von 28000 kg/qcm aufgenommen.

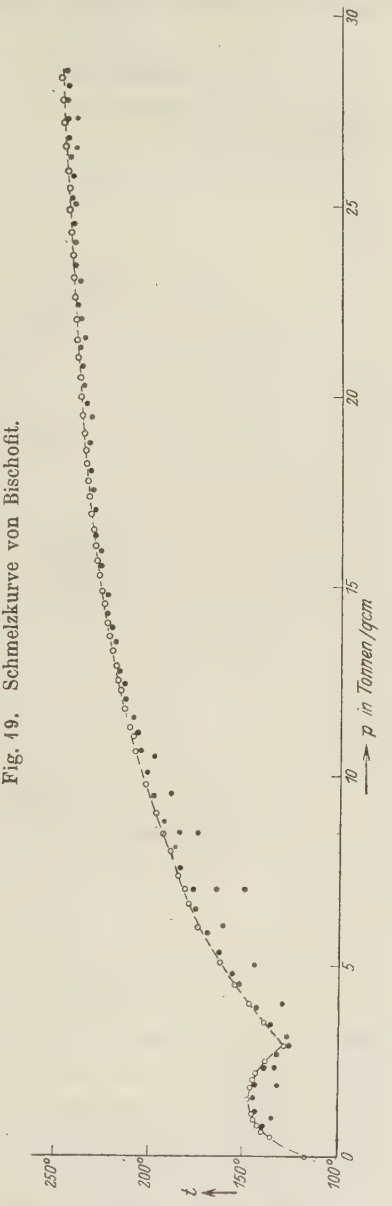



Fig. 19. Schmelzkurve von Bischofit.

Ist der Bischofit bei den Untersuchungen zur Kontrolle der Schmelzpunkte nicht geschmolzen oder nicht aus einer Schmelze neu auskristallisiert, so ist dies mikroskopisch nachzuweisen. Obwohl der Druck, besonders vor Einstellung des Druck-

gleichgewichtes, bewirkt hat, daß der Bischofit durch einfache Schiebungen stark verzwillingt, trübe und zersprungen ist, läßt er sich als solcher doch durch die Höhe seiner Brechungsexponenten, die mit Hilfe der Einbettungsmethode bestimmt wurden, sowie durch den Charakter der Doppelbrechung identifizieren. In allen Fällen lassen die Kristalle mit Einschlüssen einwandfrei erkennen, daß der Bischofit noch nicht geschmolzen war.

Die Zersetzung des Bischofits erfolgt nach den Untersuchungen van't Hoffs (12) nach der Gleichung

$$m\,MgCl_2\,6\,H_2O \underset{p=1}{\overset{t=117^\circ}{\rightleftarrows}} n\,MgCl_2\,4\,H_2O + \text{Lösung}.$$

Da nach Przibylla (35) dieser Vorgang unter Dilatation vor sich geht, ist eine Erhöhung der Zersetzungstemperatur mit zunehmendem Druck zu erwarten. Die Versuche haben diese Erwartung bestätigt. Jedoch durchläuft die Kurve bereits bei 1500 kg qcm und 147° ein Maximum und senkt sich sodann bis zu 128° bei 2900 kg qcm. Von diesem Druck bis zu den höher untersuchten bewirkt der Druck wieder eine Temperaturerhöhung. In Analogie an die Versuche mit Glaubersalz liegt die Vermutung nahe, daß von 3000 kg/qcm an der Bischofit kongruent schmilzt. Unterstützt wird diese Annahme durch das vollständige Fehlen eines Bodenkörpers bei diesen Drucken. Eine zweite Möglichkeit zur Erklärung des Knickpunktes in der Schmelzkurve läge in der Annahme der Entstehung einer zweiten Modifikation des $MgCl_2\,6\,H_2O$, über deren Existenz aber nichts bekannt ist, und wofür auch kein Anzeichen beobachtet wurde.

Die Schmelzpunktkoordinaten und die Werte der Kontrollpunkte sind in Tabelle 17 zusammengestellt, nach denen die Fig. 19 gezeichnet ist.

### e) Versuche am Carnallit.

### ($KClMgCl_2\,6\,H_2O$).

Die Versuche wurden in gleicher Weise wie beim Glaubersalz angestellt. Zur Bestimmung des Beständigkeitsgebietes des Carnallits wurden drei Versuchsreihen aufgenommen. Die Besprechung der Untersuchungsergebnisse kann einheitlich erfolgen, da Abweichungen der Ergebnisse der verschiedenen Ausgangskörper nicht festgestellt wurden.

Als Material für die erste Versuchsreihe dienten künstliche aus $MgCl_2$- und $KCl$-Lösungen erhaltene Kristalle. Diese waren klar, chemisch rein und optisch homogen. Für Kontrollversuche wurden Kristalle derselben Herkunft mit Einschlüssen verwandt.

## Tabelle 17.
## Bischofit.

(Erläuterungen s. am Ende der Tabelle.)

| $p$ in kg/qcm | $t$ | | Bemerkungen |
|---|---|---|---|
| | $v$ | $u$ | |
| 1 | 117 | | Schmelzpunktbestimmung |
| 500 | 135 | | $p$ um 150 kg/qcm zurück 4 |
| 650 | 140 | | $p$ zurück 4 |
| ⁄. 800 | | 139 | |
| 800 | 142 | | $p$ zurück 4 |
| 950 | 144 | | $p$ zurück 4 |
| 1100 | 145 | | $p$ zurück 3 |
| 1150 | | 143 | 1 |
| 1300 | 147 | | $p$ zurück 4 |
| ⁄. 1550 | | 144,5 | 1 |
| 1800 | 146 | | $p$ um 200 kg/qcm zurück 3 |
| 1850 | | 143 | 2 |
| 2000 | 145 | | $p$ zurück 3 |
| 2200 | 143 | | $p$ zurück 3 |
| ⁄. 2300 | | 139 | 2 |
| 2500 | 138 | | $p$ zurück 3 |
| 2700 | | 132 | 2 |
| 2900 | | 125,5 | 2 |
| 2900 | 128 | | $p$ um 1000 kg/qcm zurück 3 |
| ⁄. 3350 | | 127 | 1 |
| 3450 | | 135,5 | 2 |
| 3500 | 139 | | $p$ zurück 3 |
| 3900 | | 143 | 2 |
| 4000 | 147 | | $p$ zurück 3 |
| 4300 | 155 | | $p$ zurück 3 |
| 4350 | | 153 | 1 |
| ⁄. 4800 | | 156 | 2 |
| 5050 | 163 | | $p$ zurück 3 |
| 5350 | | 163 | 1 |
| ⁄. 5850 | | 170 | 1 |
| 6000 | 175 | | $p$ um 1000 kg/qcm zurück 5 |
| ⁄. 6400 | | 176 | 2 |
| 6650 | 180 | | $p$ zurück 3 |
| 7000 | | 178 | 2 |
| 7000 | 182 | | $p$ zurück 3 |
| 7300 | 186 | | $p$ zurück 5 |
| ⁄. 7600 | | 184,5 | 2 |
| 8000 | 190 | | $p$ um 1500 kg/qcm zurück 5 |
| ⁄. 8100 | | 188 | 1 |
| 8400 | 194 | | $p$ zurück 3 |
| 8800 | | 193 | 2 |
| 9000 | 197,5 | | $p$ zurück 5 |
| 9400 | | 199 | 2 |

Tabelle 17 (Fortsetzung).

| $p$ in kg/qcm | $t$ | | Bemerkungen |
|---|---|---|---|
| | $v$ | $u$ | |
| 9750 | 208,5 | | $p$ zurück 5 |
| 10100 | | 203 | 2 |
| 10600 | | 206 | 2 |
| 10650 | 209 | | $p$ zurück 5 |
| 11000 | 210 | | $p$ zurück 5 |
| ·/. 11100 | | 208 | 2 |
| 11250 | 212 | | $p$ um 3000 kg/qcm zurück 5 |
| 11500 | | 210 | 1 |
| 11700 | 215 | | $p$ zurück 5 |
| ·/. 12000 | | 214,5 | 2 |
| 12200 | 217 | | $p$ zurück 5 |
| ·/. 12400 | | 215 | 2 |
| 12450 | 218 | | $p$ zurück 5 |
| ·/. 12700 | | 217 | 2 |
| 12850 | 219 | | $p$ zurück 3 |
| 13275 | 222 | | $p$ zurück 5 |
| 13500 | | 220 | 2 |
| 13650 | 223,5 | | $p$ zurück 5 |
| ·/. 13900 | | 222 | 2 |
| 13975 | 225 | | $p$ zurück 5 |
| 14250 | | 225 | 2 |
| 14500 | 226 | | $p$ um 5000 kg/qcm zurück 5 |
| ·/. 14750 | | 225 | 2 |
| 14850 | 228 | | $p$ zurück 3 |
| 15250 | 229 | | $p$ um 5000 kg/qcm zurück 5 |
| 15500 | | 228 | 2 |
| 15650 | 231 | | $p$ zurück 5 |
| 15850 | | 229 | 2 |
| 16075 | 232 | | $p$ zurück 5 |
| ·/. 16300 | | 232 | 2 |
| 16450 | 233 | | $p$ zurück 5 |
| 16855 | 234,5 | | $p$ zurück 5 |
| 16975 | | 232 | 2 |
| 17350 | 235,5 | | $p$ zurück 5 |
| ·/. 17500 | | 234 | 2 |
| 17725 | 236 | | $p$ zurück 5 |
| ·/. 18000 | | 235 | 2 |
| 18200 | 237 | | $p$ zurück 5 |
| 18550 | 237 | | $p$ zurück 3 |
| 18750 | | 236 | 2 |
| 18975 | 239 | | $p$ zurück 5 |
| 19450 | 240 | | $p$ um 5000 kg/qcm zurück 5 |
| 19775 | | 237,5 | 1 |
| 19950 | 241 | | $p$ zurück 5 |

Tabelle 17 (Fortsetzung).

| $p$ in kg/qcm | $t$ | | Bemerkungen |
|---|---|---|---|
| | $v$ | $u$ | |
| ·/. 20250 | | 239 | 2 |
| 20400 | 241 | | $p$ zurück 5 |
| 20750 | | 240 | 2 |
| 20950 | 242 | | $p$ um 6000 kg/qcm zurück 5 |
| ·/. 21250 | | 242 | 2 |
| 21425 | 243 | | $p$ zurück 5 |
| 21500 | | 239 | 1 |
| 21975 | 244 | | $p$ zurück 5 |
| ·/. 22000 | | 241 | 2 |
| 22350 | | 243 | 2 |
| 22550 | 245 | | $p$ zurück 5 |
| 23000 | | 242 | 2 |
| 23100 | 246 | | $p$ zurück 5 |
| ·/. 23350 | | 245 | 2 |
| 23650 | 246 | | $p$ um 6000 kg/qcm zurück 5 |
| ·/. 24000 | | 245 | 2 |
| 24250 | 247 | | $p$ zurück 5 |
| ·/. 24500 | | 246 | 2 |
| 24850 | 248 | | $p$ um 7000 kg/qcm zurück 5 |
| ·/. 25000 | | 245 | 1 |
| 25150 | | 247 | 2 |
| 25400 | 249 | | $p$ zurück 5 |
| ·/. 25750 | | 247 | 2 |
| 25850 | 249,5 | | $p$ zurück 5 |
| 26250 | | 248 | 2 |
| 26525 | 251 | | $p$ um 6000 kg/qcm zurück 5 |
| ·/. 26750 | | 249 | 2 |
| 27150 | 252 | | $p$ zurück 5 |
| ·/. 27250 | | 250 | 2 |
| 27750 | | 250 | 1 |
| 27750 | 253 | | $p$ zurück 5 |
| ·/. 28100 | | 250 | 1 |
| 28325 | 254 | | $p$ zurück 5 |
| ·/. 28500 | | 251 | 2 |

·/.: Kristalle mit Flüssigkeitseinschlüssen.
$v$: Kristalle verändert.
$u$: Kristalle unverändert.
1: Ton ohne Aureole um eingebetteten Kristall.
2: im Ton Spuren einer Aureole um eingebetteten Kristall.
3: im Ton große Aureole.
4: im Ton große Aureole mit Bodenkörper.
5: im Ton große Aureole ohne Bodenkörper.

Zur zweiten Versuchsreihe dienten klare Kristallbruchstücke von Siegfried I (Vogelbeck-Salzderhelden), die z. T. Gas- und Flüssigkeitseinschlüsse enthielten. Besonders das einschlußreiche Material diente für die Kontrollversuche.

Bei der dritten Versuchsreihe kamen gut ausgebildete, etwas gelbliche Kristalle von Beienrode, die optisch homogen und auch im übrigen einwandfrei waren, zur Verwendung.

Bei den Versuchen kamen Kristallbruchstücke von 3 bis 8 mm Länge zur Verwendung.

Ist der Carnallit noch nicht geschmolzen, so ist das Material u. d. M. durch die Höhe der Brechungsexponenten — mit Hilfe der Einbettungsmethode bestimmt — der starken Doppelbrechung und des optischen Charakters derselben als Carnallit zu identifizieren. Allerdings ist es schwer, ein gutes einheitliches Achsenbild zu erhalten, da der Druck vor Einstellung des Druckgleichgewichtes starke Verzwillingungen des Carnallits bewirkt. Außerdem kann auch an dem Material mit Gas- oder Flüssigkeitseinflüssen erkannt werden, ob der Carnallit noch nicht geschmolzen war.

Die Zersetzung des Carnallits erfolgt nach den Untersuchungen van't Hoffs (12) nach der Gleichung

$$m\,KClMgCl_2\,6\,H_2O \underset{p=1}{\overset{t=167{,}5^\circ}{\rightleftharpoons}} n\,KCl + \text{Lösung}.$$

Untersuchungen über die Änderung der Löslichkeit des $KCl$ in der Schmelzlösung liegen nicht vor.

Entgegen den Schlüssen Przibyllas (35) aus den Mol.-Vol. von Sylvin, Bischofit und Carnallit, daß Druckerhöhung die Zerfallstemperatur des Carnallits erniedrigen müsse, ergab sich nach qualitativer Bestimmung beim Schmelzen von Carnallit, daß eine Volumvermehrung stattfand. Dies hat zur Folge, daß der Druck die Zersetzungstemperatur erhöhen wird. Letzteres wurde durch das Experiment bestätigt.

Nach dem Schmelzen bei niederen Drucken befindet sich an der Stelle, wo der Kristall gelagert war, eine Anhäufung einer isotropen Substanz, die nach Lage der Verhältnisse und nach Höhe der Brechungsexponenten (nach der Einbettungsmethode) als Sylvin anzusprechen ist. Diese Anhäufung fand sich nicht mehr bei Schmelzen unter höherem Drucke. Die Lösung dringt dort vollständig in den Ton ein. Zwischen den Tonteilchen findet man unter dem Mikroskop wohl fast ausschließlich doppelbrechende Teilchen, die aber infolge ihrer geringen Größe nicht untersucht werden konnten.

Die Schmelzkurve verläuft bei niederen Drucken zunächst ansteigend, passiert bei 205° und 1000 kg/qcm ein Maximum und senkt sich bei 2000 kg/qcm auf 185°. Bei höheren Drucken bewirkt der Druck wieder ein Steigen der Schmelztemperatur. Die Kurve durchläuft sodann bei 220° und ungefähr 11500 kg/qcm Druck ein zweites Maximum, darauf senkt sie sich bis 189° bei dem höchsten benutzten Druck von 22350 kg/qcm. Das Fehlen eines Bodenkörpers ist im ganzen Bereich über 2000 kg/qcm festzustellen, während sich ein Bodenkörper im Bereich bis zu diesen Drucken fast stets nachweisen läßt. Ob eine andere Modifikation des Carnallits den Knickpunkt bedingt, oder ob es sich hier um den Übergang des Dreiphasensystems in ein Zweiphasensystem handelt, war nicht nachzuweisen. Die Analogie zum Glaubersalz ist sehr groß, und es ist also zu vermuten, daß Carnallit bei höherem Drucke kongruent schmilzt. Die Schmelzpunktkoordinaten und die Werte der Kontrollversuche sind in den Tabellen 18, 19 zusammengestellt. Nach den Werten aus Tabelle 18 ist Fig. 20 gezeichnet.

Die geologische Bedeutung der Versuchsergebnisse ist im Folgenden im Zusammenhange mit den übrigen untersuchten Salzmineralen kurz auseinandergesetzt.

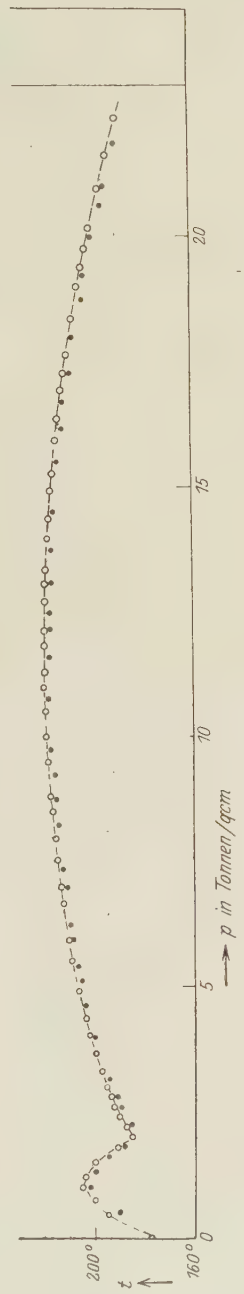



Fig. 20. Schmelzkurve von Carnallit.

### f) Geologische Bedeutung der Schmelzuntersuchungen.

Van't Hoff (11) wies bereits darauf hin, daß der Einfluß des Druckes bei den Salzausscheidungen während der Verdunstung kaum merkbar und seine Berücksichtigung also nicht notwendig sei. Man darf jedoch den Druckeinfluß bei den sekundären Vorgängen nicht außer acht lassen. 1850 wies Bunsen (4) bereits auf die Notwendigkeit hin, den Druck-

## Tabelle 18.

### Carnallit (künstliche Kristalle).

(Erläuterungen s. am Ende der Tabelle.)

| $p$ in kg/qcm | $t$ | | Bemerkungen |
|---|---|---|---|
| | $v$ | $u$ | |
| 1 | 167,5 | | Schmelzpunktbestimmung |
| 450 | 194,5 | | $p$ zurück 4 |
| 500 | | 190 | 1 |
| 750 | 200 | | $p$ zurück 4 |
| ·/. 1000 | | 202 | 2 |
| 1000 | 205 | | $p$ zurück 3 |
| 1200 | 204 | | $p$ zurück 3 |
| ·/. 1300 | | 199,5 | 1 |
| 1500 | 200 | | $p$ zurück 4 |
| 1650 | | 194 | 2 |
| ·/. 1800 | | 188 | 1 |
| 1800 | 191 | | $p$ um 500 kg/qcm zurück 3 |
| 2000 | 185 | | $p$ zurück 3 |
| 2200 | 187 | | $p$ zurück 3 |
| 2250 | | 185 | 1 |
| 2350 | 190 | | $p$ zurück 3 |
| ·/. 2650 | | 189 | 1 |
| 2650 | 192 | | $p$ zurück 3 |
| 2800 | | 191 | 1 |
| 2800 | 193 | | $p$ um 1000 kg/qcm zurück 3 |
| 3000 | 195 | | $p$ zurück 5 |
| ·/. 3150 | | 194 | 2 |
| 3300 | 197 | | $p$ zurück 5 |
| 3650 | 199 | | $p$ um 1000 kg/qcm zurück 3 |
| ·/. 3975 | | 200 | 1 |
| 4025 | 202 | | $p$ zurück 5 |
| 4350 | 203 | | $p$ um 1500 kg/qcm zurück 5 |
| ·/. 4650 | | 203 | 2 |
| 4900 | 206 | | $p$ zurück 5 |
| 5150 | | 205 | 1 |
| 5400 | | 206 | 2 |
| 5525 | 209 | | $p$ zurück 3 |
| 5950 | 210 | | $p$ zurück 5 |
| 5975 | | 208 | 2 |
| ·/. 6250 | | 209 | 1 |
| 6675 | 212 | | $p$ zurück 5 |
| 7000 | | 210 | 2 |
| 7025 | 213 | | $p$ um 2000 kg/qcm zurück 5 |
| 7375 | | 212 | 1 |
| 7550 | 214 | | $p$ zurück 3 |
| 7975 | 215 | | $p$ zurück 5 |
| ·/. 8250 | | 214 | 2 |
| 8550 | 216 | | $p$ zurück 3 |

Tabelle 18 (Fortsetzung).

| $p$ in kg/qcm | $t$ | | Bemerkungen |
|---|---|---|---|
| | $v$ | $u$ | |
| ·/. 8775 | | 215 | 2 |
| 8800 | 217 | | $p$ zurück 5 |
| 9250 | | 215 | 2 |
| 9500 | 218 | | $p$ zurück 5 |
| ·/. 9750 | | 217 | 1 |
| 10000 | 219 | | $p$ zurück 5 |
| 10550 | 219 | | $p$ zurück 5 |
| 10775 | | 217,5 | 2 |
| 11000 | 219,5 | | $p$ zurück 3 |
| 11300 | 219 | | $p$ zurück 5 |
| ·/. 11650 | | 217 | 2 |
| 11800 | 219 | | $p$ zurück 5 |
| 12150 | 219 | | $p$ zurück 5 |
| 12200 | | 216,5 | 1 |
| ·/. 12500 | | 217 | 1 |
| 12700 | 218,5 | | $p$ zurück 5 |
| 13075 | 218,5 | | $p$ um 4000 kg/qcm zurück 5 |
| 13100 | | 216 | 2 |
| 13350 | 218 | | $p$ zurück 5 |
| 13750 | | 216 | 1 |
| 14000 | 217,5 | | $p$ zurück 5 |
| 14375 | 217 | | $p$ zurück 5 |
| 14550 | | 215 | 2 |
| 14950 | 216 | | $p$ zurück 5 |
| 15275 | 215 | | $p$ um 5000 kg/qcm zurück 5 |
| ·/. 15550 | | 213 | 2 |
| 15950 | 214 | | $p$ zurück 5 |
| 16200 | | 211 | 1 |
| 16350 | 213 | | $p$ zurück 5 |
| 16700 | | 211 | 1 |
| 16950 | 211,5 | | $p$ zurück 5 |
| ·/. 17300 | | 208 | 2 |
| 17300 | 210 | | $p$ zurück 5 |
| 17650 | 209 | | $p$ zurück 5 |
| ·/. 18000 | | 207 | 2 |
| 18350 | 207 | | $p$ um 6000 kg/qcm zurück 5 |
| 18750 | | 203 | 1 |
| 19000 | 205 | | $p$ zurück 5 |
| ·/. 19225 | | 202 | 1 |
| 19350 | 203 | | $p$ zurück 5 |
| 19750 | 202 | | $p$ zurück 5 |
| ·/. 20000 | | 199 | 2 |
| 20200 | 200 | | $p$ zurück 5 |
| 20600 | | 195 | 1 |

Tabelle 18 (Fortsetzung).

| $p$ in kg/qcm | $t$ | | Bemerkungen |
|---|---|---|---|
| | $v$ | $u$ | |
| 20950 | 196 | | $p$ zurück 5 |
| ·/. 21000 | | 194 | 2 |
| 21650 | 193 | | $p$ zurück 5 |
| 21850 | | 189,5 | 1 |
| 22350 | 189 | | $p$ zurück 5 |

·/· : Kristalle mit Flüssigkeitseinschlüssen.
$v$ : Kristalle verändert.
$u$ : Kristalle unverändert.
1 : Ton ohne Aureole um eingebetteten Kristall.
2 : im Ton Spuren einer Aureole um eingebetteten Kristall.
3 : im Ton große Aureole.
4 : im Ton große Aureole mit Bodenkörper.
5 : im Ton große Aureole ohne Bodenkörper.

Tabelle 19.

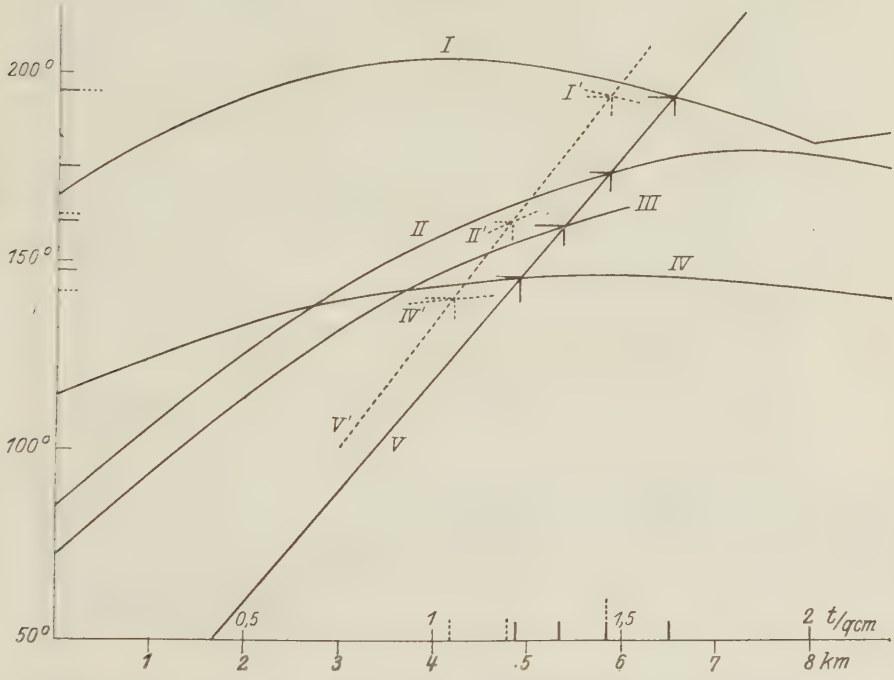
Carnallit.

(Kristalle von Siegfried I)

| $p$ | $t$ | | $p$ | $t$ | | $p$ | $t$ | | $p$ | $t$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $v$ | $u$ | | $v$ | $u$ | | $v$ | $u$ | | $v$ | $u$ |
| 500 | 195 | | 9500 | | 217 | 650 | 195 | | 8000 | 215 | |
| ·/. 1000 | | 205 | 9800 | | 218 | 800 | | 200 | 8100 | | 214 |
| 1500 | 198 | | 10150 | 219 | | 850 | 203 | | 9050 | | 215 |
| ·/. 2000 | | 183 | ·/. 10350 | | 218 | 1000 | | 204 | 9150 | 217 | |
| 2450 | 193 | | 10500 | 219 | | 1050 | 205 | | 10100 | | 216 |
| ·/. 3000 | | 194 | 10800 | 219 | | 1200 | | 200 | 10350 | | 217 |
| 3300 | | 195 | ·/. 11500 | | 219 | 1300 | 202 | | 11000 | 220 | |
| 3500 | 199 | | 11700 | | 220 | 1400 | | 195 | 11200 | | 218 |
| ·/. 3800 | | 189 | 12000 | | 219 | 1450 | 200 | | 12000 | 219 | |
| 4000 | | 200 | 12100 | | 219 | 1800 | 190 | | 12350 | | 218 |
| 4300 | 204 | | 13000 | 219 | | 1900 | | 180 | 12500 | 219 | |
| 4600 | | 204 | 13500 | 218 | | 2050 | | 185 | 13100 | | 217 |
| 4700 | 205 | | 13750 | | 217 | 2100 | 186 | | 13750 | 217 | |
| 5000 | 206 | | 14000 | 217 | | 2500 | | 188 | 13800 | | 215 |
| 5300 | | 207 | 15000 | | 215 | 2800 | 192 | | 15000 | 215 | |
| ·/. 5550 | | 208 | 16500 | 212 | | 2950 | 194 | | 15100 | | 212 |
| 6000 | 210 | | 16750 | | 211 | 3000 | | 194 | 16200 | | 210 |
| 6300 | 211 | | ·/. 17200 | | 210 | 3500 | | 195 | 16350 | 212 | |
| 6600 | | 212 | 18000 | 208 | | 3750 | 200 | | 17000 | | 210 |
| ·/. 6900 | | 214 | 18500 | | 205 | 4000 | 202 | | 17500 | 210 | |
| 6950 | 215 | | 19000 | 204 | | 4050 | | 200 | 17550 | | 200 |
| 7200 | | 214 | 20000 | 201 | | 4300 | | 202 | 18000 | | 205 |
| ·/. 7350 | | 215 | ·/. 20500 | | 197 | 4800 | | 205 | 18100 | 207 | |
| 7800 | 216 | | 20600 | 197 | | 4850 | 206 | | 18500 | | 205 |
| 8050 | | 216 | 21000 | | 195 | 5300 | | 206 | 18600 | 205 | |
| 8350 | 217 | | 22000 | 190 | | 5500 | 208 | | 20000 | | 195 |
| 9000 | 217 | | | | | 6000 | | 207 | 20500 | | 198 |
| | | | | | | 6500 | 212 | | 21000 | 195 | |
| | | | | | | 6550 | | 210 | 21100 | | 190 |

faktor bei Diskussion geologischer Vorgänge in der Erdkruste zu berücksichtigen. Wenn man die Schmelzpunkte der Salzminerale als geologische Thermometer verwenden will, ist es notwendig, die Beständigkeitsgebiete der einzelnen Minerale genau zu kennen. Das gleiche gilt für den Einfluß des Druckes auf Salzgemische. Außerdem sind die Löslichkeitsverhältnisse der Schmelzlösungen und ihrer Bodenkörper vom Druck abhängig. Das Diagramm in Fig. 21 läßt die Beständigkeits-

Fig. 21.




gebiete der untersuchten Salze und die Gerade der mit der geobaren Tiefenstufe kombinierten geothermen Tiefenstufe erkennen. Als geotherme Tiefenstufe[1] ist auf 1000 m eine Temperaturerhöhung um 30°, als geobare Tiefenstufe ist auf 1000 m eine Druckerhöhung um 250 kg/qcm gesetzt. Der Schnittpunkt der Schmelzkurven und der $p$-$t$-$h$-Geraden, die aus der Kombination der geothermen mit der geobaren Tiefenstufe folgt, gibt somit die Tiefe an, in welcher das betreffende Salz schmelzen

1) Es darf nicht unerwähnt bleiben, daß die geotherme Tiefenstufe gerade in Salzgesteinen stark schwankt. Hierauf wird im Folgenden noch näher eingegangen werden.

würde. Hinsichtlich der Schmelzen kristallwasserhaltiger Salze ist außerdem zu bedenken, daß die Art und die Mengenverhältnisse der Zersetzungsprodukte unter verschiedenen Druckverhältnissen merklich verschieden sein können. Ein Beispiel ist bereits erwähnt, es sind dies die Verhältnisse beim Glaubersalz.

Überblicken wir nun die verschiedenen Schmelztemperaturen und Umsetzungstemperaturen im Zusammenhange mit dem Einflusse des Druckes, so ergibt sich:

1. Für den Kainit eine Erhöhung der Schmelztemperatur mit dem Druck derart, daß erst in einer Tiefe von 5840 m und bei einer Temperatur von 170° — gegenüber einem Schmelzen bei 83° für $p = 1$ kg/qcm — Schmelzung eintreten würde.
2. Für den Bischofit eine Erhöhung der Schmelztemperatur mit zunehmendem Drucke derart, daß Bischofit erst in einer Tiefe von 4900 m entsprechend einem Drucke von 1230 kg qcm und bei einer Temperatur von 146,5° — gegenüber einem Schmelzen bei 117° für $p = 1$ kg/qcm — sich zersetzen würde.
3. Für den Carnallit eine Erhöhung der Zersetzungstemperatur mit wachsendem Druck derart, daß Carnallit erst bei 1640 kg/qcm Druck bei einer Temperatur von 196° — gegenüber einem Schmelzen bei 167,5° für $p = 1$ kg/qcm — also erst in einer Tiefe von 6500 m schmelzen würde.

Da alle diese Vorgänge an reinen Substanzen untersucht sind, sind sie für die natürliche Vergesellschaftung nicht ohne weiteres verwendbar. In der Natur liegen fast nie allein Einstoffsysteme vor, man hat es fast immer mit Salzgemischen zu tun. Als Beispiel ist das System Carnallit-Kainit-Steinsalz teilweise untersucht. Eine vollständige Untersuchung dieses Systems lag nicht im Rahmen dieser Arbeit.

Wenn keine Verdampfung des Kristallwassers erfolgen kann, geht die Umsetzung nach van't Hoff (12) nach der Gleichung

$$\text{Kainit} + \text{Carnallit} + \text{Steinsalz} \overset{t = 72^\circ}{\underset{p = 1}{\rightleftarrows}} \text{Sylvin} + \text{Kieserit} + \text{Lösung}$$

vor sich. Die Mengeverhältnisse für diesen Vorgang sind von Jänecke (13) bestimmt. Und zwar zu:

$$70\text{ g Kainit} + 30\text{ g Carnallit} + 0{,}5\text{ g Steinsalz} \overset{t = 72^\circ}{\underset{p = 1}{\rightleftarrows}} 29\text{ g Sylvin} + 38\text{ g Kieserit} + 33{,}5\text{ g Lösung.}$$

Diese Umwandlung geht nach Meyerhoffer (26) unter Dilatation vor

sich, so daß eine Erhöhung der Umsetzungstemperatur mit zunehmendem Drucke zu erwarten ist. Bei den folgenden Versuchen ist als Material

1. künstlicher Carnallit und Kainit von der Asse,

2. Carnallit von Siegfried I und Kainit von der Asse benutzt.

Sämtliches Material hatte dieselbe Beschaffenheit wie das zu den oben beschriebenen Versuchen benutzte. Mit dem dazu nötigen klaren Steinsalze wurden die Salze in den vorgeschriebenen Mengenverhältnissen miteinander fein gepulvert und sorgfältig durcheinander gemengt. Proben dieses Pulvers wurden dann in gleicher Weise wie obig untersuchte Salze gepreßt und untersucht. Es wurde nur Wert darauf gelegt, Kontrollpunkte zu erhalten, die erkennen lassen, daß bei den einzelnen Drucken und den dazu angegebenen Temperaturen das Gemisch unverändert vorlag. Dabei wurde mit Hilfe der Einbettungsmethode das Vorhandensein von Kainit und Carnallit nach ihrer Brechung nachgewiesen. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengestellt, aus denen hervorgeht, daß die Mischung nicht nur bei 72° für $p = 1$ kg/qcm, sondern auch bei den angegebenen Temperaturen und Drucken beständig ist.

| 1. Versuchsreihe | | 2. Versuchsreihe | |
|---|---|---|---|
| $p$ | $t$ | $p$ | $t$ |
| 1 | 72 | 1 | 73 |
| 500 | 115 | — | — |
| — | — | 550 | 115 |
| 600 | 125 | — | — |
| 700 | 128 | 700 | 127 |
| — | — | 775 | 130 |
| 800 | 135 | — | — |
| — | — | 850 | 136 |
| 900 | 140 | — | — |
| — | — | 930 | 142 |
| 1000 | 146 | — | — |
| — | — | 1080 | 145 |
| 1100 | 152 | — | — |
| — | — | 1170 | 153 |
| 1200 | 156 | 1200 | 155 |
| 1300 | 160 | — | — |
| — | — | 1350 | 160 |
| 1400 | 162 | — | — |

Boeke (3) weist darauf hin, daß in den zur Tiefenmetamorphose notwendigen Tiefen in den Salzlagern vollkommene Trockenheit herrscht, so daß Zersetzungsvorgänge durch wässerige Lösungen allein für Kainit-Carnallitgemenge nicht in Frage kommen. Dies ist auch von Jänecke (13) bei der Besprechung des Systems angenommen. Daraus folgte, daß das

Schmelzen von Kainit-Carnallit bei 72° und von Kainit allein bei 83° (bei Gegenwart von Steinsalz) in den entsprechenden Tiefen zur hauptsächlichen Veränderung der Kalilager beitragen würde.

Nach obigen Untersuchungen bewirkt der allseitige Druck eine Erhöhung der Schmelztemperatur für alle untersuchten Salze in dem in Frage kommenden Druckbereiche, aber nicht in gleichem Maße für die verschiedenen Minerale. Aus Fig. 21 geht unmittelbar hervor, daß der Bischofit oberhalb 650 kg/qcm Druck bei tieferen Temperaturen schmilzt als Kainit. Berücksichtigt man sämtliche Versuchsfehler und trägt die sich daraus ergebenden Schmelzkurven, die für die niedrigsten Temperaturen gelten, in das Diagramm in Fig. 21 ein, und benutzt als *p-t-h*-Gerade eine für Salze spezieller aufgestellte (wie sie Jänecke anwendet), so ergibt sich, daß der Bischofit in einer Tiefe von 4,2 km, der Kainit in 4,8 km Tiefe und der Carnallit in 5,8 km Tiefe schmilzt[1]).

Als erster wichtiger Umsetzungsvorgang erfolgt danach das Schmelzen von Bischofit. In größere Tiefen ist nach geologischen Überlegungen und Messungen das Salz wohl nur ausnahmsweise gesunken. Die beim Schmelzen entstehende Schmelzlösung ist beim Bischofit sehr groß. Hat sie die Möglichkeit, die darunter befindlichen Ablagerungen, besonders die kalireichen Salzschichten, zu durchfeuchten, so werden diese durch sie erheblich geändert. Die bei diesen Temperaturen und den in diesen Tiefen herrschenden Drucken sich bildenden Paragenesen und Veränderungen sind nicht untersucht und daher nicht mit Sicherheit vorauszusagen. Doch stehen die Beobachtungen in der Natur in keinem Widerspruch zu den gefundenen Ergebnissen. Vielmehr weisen viele Erscheinungen, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll, da ihre Beschreibung und Untersuchung unvollkommen ist, darauf hin, daß z. B. Kainit nicht durch Schmelzung, sondern durch Lösung verändert ist.

Das Schmelzen von Bischofit ist wohl der wichtigste Schmelzvorgang und hat bei der Salzmetamorphose durch die Fähigkeit, andere Salze zu lösen und zu zersetzen, wohl die Hauptrolle gespielt. Der Druck kann mithin das Schmelzen der Salze in der Tiefe verhindern, so daß neben den Schmelzvorgängen auch die Lösungsreaktionen große Bedeutung gewinnen können.

Es ist zu bedenken, daß vorübergehend infolge tektonischer Vorgänge lokal erheblich höhere als der Tiefenlage entsprechende Drucke vorkommen können, die teilweise Änderung bewirken werden.

Zum Schluß sind zum leichten Vergleich der Schmelztemperaturen in Tabelle 20 ihre im Abstand von je 500 kg/qcm aus den einzelnen Schmelzkurven entnommenen Werte zusammengestellt.

1) Gestrichelte Werte in der Tabelle der Schmelztiefen unter Tabelle 20.

Tabelle 20.

| $p$ | $t_s$ Kainit | $t_s$ Bischofit | $t_s$ Carnallit | $p$ | $t_s$ Kainit | $t_s$ Bischofit | $t_s$ Carnallit |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 83 | 117 | 167 | 10500 | 229 | 208 | 219 |
| 500 | 126 | 135 | 196 | 11000 | 231 | 211 | 220 |
| 1000 | 158 | 145 | 205 | 11500 | 233 | 214 | 219 |
| 1500 | 175 | 147 | 200 | 12000 | 234 | 216 | 219 |
| 2000 | 179 | 145 | 185 | 12500 | 235 | 219 | 219 |
| 2500 | 174 | 138 | 190 | 13000 | 236 | 221 | 218 |
| 3000 | 150 | 130 | 195 | 13500 | 237 | 223 | 218 |
| 3500 | 162 | 139 | 198 | 14000 | 238 | 225 | 217 |
| 4000 | 170 | 147 | 202 | 14500 | 239 | 227 | 216 |
| 4500 | 178 | 155 | 204 | 15000 | 239 | 229 | 216 |
| 5000 | 185 | 161 | 207 | 15500 | 239 | 230 | 215 |
| 5500 | 192 | 168 | 209 | 16000 | 239 | 232 | 214 |
| 6000 | 197 | 174 | 210 | 16500 | 239 | 234 | 213 |
| 6500 | 203 | 179 | 212 | 17000 | 239 | 235 | 212 |
| 7000 | 206 | 183 | 213 | 17500 | 240 | 236 | 210 |
| 7500 | 212 | 186 | 214 | 18000 | 240 | 237 | 208 |
| 8000 | 215 | 190 | 215 | 18500 | 240 | 238 | 206 |
| 8500 | 218 | 194 | 216 | 19000 | 240 | 239 | 204 |
| 9000 | 221 | 198 | 217 | 19500 | 240 | 240 | 203 |
| 9500 | 224 | 202 | 218 | 20000 | 240 | 241 | 200 |
| 10000 | 226 | 205 | 219 | | | | |

Schmelztiefen:

| | $t$ | $p$ | $h$ | $t'$ | $p'$ | $h'$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Kainit: | 174 | 1460 | 5840 | 164 | 1220 | 4800 |
| Bischofit: | 146,5 | 1230 | 4900 | 142 | 1050 | 4200 |
| Carnallit: | 196 | 1640 | 6500 | 195 | 1460 | 5810 |

$t$, $p$, $h$: s. Bemerkung Tabelle 13.

## Zusammenfassung.

Im ersten Teile vorliegender Arbeit wurden mit der Apparatur, die Herm. Rose und Mügge (40) bei der Untersuchung des Schwefels benutzten, erneut Versuche unternommen, um die Fließdrucke verschiedener Minerale der Salzlagerstätten in der Abhängigkeit von der Temperatur zu bestimmen und zu vergleichen. Die Untersuchungen erstreckten sich

1. auf klares Steinsalz, dessen Fließdrucke von $-75$ bis $+300°$ bestimmt wurden. Es ergab sich eine gute Übereinstimmung der neu bestimmten Werte mit denen von Joffé (14), die Unstimmigkeiten unterhalb 180° wurden auf die unsicheren Resultate Joffés zurückgeführt. Eine Extrapolation der Fließdruckkurve ergab in der Größenordnung eine gute Übereinstimmung mit dem aus der elektrischen Theorie von Born und neuerdings auch von Zwicky (47)

berechneten Werte für die Festigkeit des Steinsalzes beim absoluten Nullpunkte. Ein geringer Einfluß einer das Pulver durchfeuchtenden Flüssigkeit auf den Fließdruck wurde festgestellt, doch der Ursache wurde nicht weiter nachgegangen.

2. Gleiche Versuche wurden an blauem Steinsalze unternommen. Die Fließdrucke des blauen Steinsalzes sind geringer als die des klaren Steinsalzes. Die Fließdruckkurven beider werden bei der Entfärbungstemperatur des blauen Steinsalzes vermutlich ineinander übergehen. Bemerkenswert ist die Entfärbung des blauen Steinsalzes beim Überschreiten der Fließdruckgrenze bei allen Versuchstemperaturen.
3. Versuche am Sylvin wurden im Temperaturbereich von $-25^{\circ}$ bis $+270^{\circ}$ angestellt. Bei Sylvin sind die Fließdrucke kleiner als beim Steinsalz.
4. Die Mischkristalle von *NaCl* und *KCl* wurden in fünf Mischungsreihen verschiedener Zusammensetzungen auf ihre Fließdrucke untersucht. Ein Vergleich bei korrespondierenden Temperaturen ergab eine Abhängigkeit der Fließdrucke vom Schmelzpunkt und vom Mischungsverhältnis. Auch hier konvergiert der Fließdruck für die Schmelztemperaturen aller Mischungen gegen Null. Entmischte Mischkristalle verhielten sich wie mechanische Gemenge, deren Fließdruckwerte bei gleichen Temperaturen sich annähernd proportional den Mol-Prozenten der Mischungen änderten. Das Fließvermögen der Mischkristalle wird auf die Fähigkeit, Gleitungen einzugehen, zurückgeführt, was durch Schlagfiguren und Translationsstreifen nachgewiesen wurde.
5. In gleicher Weise wie vom Steinsalz wurde das Fließvermögen vom Bischofit im Temperaturbereich von $-44^{\circ}$ bis $+100^{\circ}$ quantitativ bestimmt.
6. Die Fließdruckkurve des Carnallits senkt sich vom Schmelzpunkt sehr steil herab, biegt aber bereits oberhalb $0^{\circ}$ so stark um, daß sie sich der Druckordinate für die Temperatur $0^{\circ}$ beinahe asymptotisch anschmiegt.

Ein Vergleich der untersuchten Salzminerale zeigt das außerordentliche Fließvermögen sämtlicher untersuchten Minerale, wodurch die starken Faltungen im Salzgebirge sehr einfach zu erklären sind. Zur Übersicht wird auf die Fig. 15 und die Tabelle 13 verwiesen.

Im zweiten Teile der Arbeit sind Untersuchungen fortgesetzt, wie sie Rose und Mügge am Schwefel unternahmen. Es wurden die Schmelzkurven

1. vom Glaubersalz neu aufgenommen und zu höheren Drucken fortgeführt, als bei Tammann und Block. Ein Vergleich der Tammannschen, Blockschen und der neu bestimmten Werte läßt erkennen, daß der Druck im Ton in der Tat wesentlich hydrostatisch ist. Es wurde außerdem experimentell ermittelt, daß die Schmelzkurve des Glaubersalzes bei 5000 kg/qcm einen Knick hat, nach welchem Druckerhöhung Erhöhung der Schmelztemperatur bewirkt. Es wird vermutet, daß bei höherem Drucke Glaubersalz kongruent schmilzt.
2. Das Beständigkeitsgebiet des Kainits wurde bis zu 42000 kg/qcm aufgenommen. Nach Passieren eines Maximums und Knickes steigt die Kurve dauernd wieder zu höheren Temperaturen mit höheren Drucken. Es wird vermutet, daß der Knickpunkt der Kurve durch Verschwinden einer Phase aus dem beim Schmelzen entstehenden System bewirkt wird.
3. Bis zu 30000 kg/qcm wurde das Beständigkeitsgebiet des Bischofits untersucht. Weitgehende Analogie zum Glaubersalz läßt hier erwarten, daß oberhalb des Knickpunktes der Zersetzungskurve Bischofit kongruent schmilzt.
4. Die Schmelzkurve des Carnallits wurde bis zu 24000 kg/qcm verfolgt. Sie hat zwei Maxima, dazwischen einen Knick.

Vorausgesetzt, daß der Carnallit bei Drucken oberhalb des Knickpunktes kongruent schmilzt, wäre hier das erste Beispiel für kongruente Schmelzkurven, die ein Maximum durchlaufen, gefunden.

Göttingen, Mineralogisch-Petrographisches Institut
der Universität, 1924.

**Literaturverzeichnis.**

1. Benrath, Ztschr. f. anorg. u. allg. Chemie **136**, 3 u. 4, 367, 1924.
2. Block, Ztschr. f. phys. Chemie **82**, 429, 1913.
3. Boeke, Phys.-chem. Petrographie 1923.
4. Bunsen, Pogg. Annal. 1850, **21**.
5. Daubrée, Synthet. Studien z. Experimentalgeol. 1879.
6. Eitel, Zentralbl. f. Min. usw. 1919, p. 173.
7. Everding, Deutschlands Kalibergbau 1907, p. 25.
8. Anni Grühn, Neues Jahrb. f. Min. usw. 1918, p. 99.
9. Görgey, T. M. P. M. **29**, 1910, p. 192.
10. Hentze, Kali **15**, 1921.
11. van't Hoff, Zur Bildung der ozeanischen Salzablagerungen, 1. Heft, 1905.
12. van't Hoff, Ozeanische Salzablagerungen 1912.
13. Jänecke, Entstehung der deutschen Salzlager 1924.
14. Joffé, Ztschr. f. Physik **22**, 1923.
15. Johnsen, N. J. f. Min. B. B. **23**, 1907, 237.

16. Johnsen, N. J. f. Min. B. B. **39**, 1914, 500.
17. Johnsen, Zentralbl. f. Min. 1915, 33.
18. Johnsen, Zentralbl. f. Min. 1918, 152.
19. J. Johnston u. L. Adams, Ztschr. f. anorg. Chemie **72**, 1911, 11.
20. Kick, Verh. Ver. Beförd. d. Gewerbefl. 1890.
21. Kick, Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 1892.
22. Kleinhanns, Physik. Ztschr. **15**, 1914.
23. Kurnakow u. Schemtschuchny, Ztschr. f. anorg. Chem. **52**, 1907.
24. Kurnakow u. Schemtschuchny, Jahrb. f. Rad. u. Elektr. **11**, 1914, p. 1.
25. Löwinson-Lessing, Trav. Soc. Nat. St. Pétersbourg **26**.
26. Meyerhoffer, Ztschr. f. anorg. Chem. **34**.
27. Milch, N. J. f. Min. usw. 1909, I, 60.
28. Milch, Geol. Rdsch. II. 1911.
29. Milch, N. J. f. Min. usw. **48**, 1923, 147.
30. Mügge, N. J. f. Min. usw. 1886, I, 183.
31. Mügge, N. J. f. Min. usw. 1898, I, 71.
32. Mügge, N. J. f. Min. usw. 1906, I, 91.
33. Mügge, N. J. f. Min. usw. 1920, 24.
S. auch Rose und Mügge (40).
34. Nacken, Sitzungsber. d. Berliner Akad. 1918.
35. Przibylla, Zentralbl. f. Min. usw. 1904, 234.
36. Reusch, Verh. d. Akad. d. Wiss. Berlin 1867.
37. Rinne, N. J. f. Min. usw. 1904, I, 114.
38. Rinne, Festschr. A. v. Koenen, Stuttgart 1907.
39. Rinne, Fortschr. d. Mineralogie VI, 1920, 101.
40. Herm. Rose u. Mügge, N. J. f. Min. B. B. **48**, 1923, 250.
41. Schröder, Inaug.-Diss. Greifswald 1914.
42. Tammann, Kristallisieren und Schmelzen 1903.
43. Tresca, Compt. rend. **59**, **60**, **64**, **66**, **68**, **70**. 1864—1870.
44. Veit, Zentralbl. f. Min. usw. 1918.
45. Veit, N. J. f. Min. 1921, 265 u. N. J. f. Min. B. B. **45**, 1921, p. 121.
46. Zimmermann, Literatur f. Salzlager v. 1600—1907. Deutschlands Kalibergbau 1907, 139.
47. Zwicky, Ztschr. f. Physik **24**, 1923.

# LEBENSLAUF

Am 29. Oktober 1900 wurde ich, Adolf Geller, als Sohn des Kaufmanns Franz Geller zu Braunschweig geboren. Ich bin evangelisch-lutherischer Konfession und braunschweigischer Staatsangehöriger. In Braunschweig besuchte ich die Volksschule und das humanistische Gymnasium Martino Katharineum, welches ich 1918 mit dem Zeugnis für Oberprima verließ, um ins Fußartillerie-Regiment 4, Magdeburg, als Kanonier einzutreten. Nach kurzer Unterbrechung gehörte ich bis Ostern 1920 beim Jäger-Bataillon Braunschweig als Funker dem Heere an. Von Ostern 1920 an studierte ich nach Erlangung des Reifezeugnisses am Gymnasium Martino Katharineum an der Technischen Hochschule zu Braunschweig bis Herbst 1921 Mathematik und Naturwissenschaften. Meine nun folgenden Studien an der Georgia-Augusta-Universität zu Göttingen waren den Naturwissenschaften gewidmet. Von Herbst 1922 bis Ostern 1923 war ich vertretungsweise als Assistent am Mineralogischen Institut der Universität Göttingen beschäftigt. In Braunschweig besuchte ich die Vorlesungen und Übungen der Herren Professoren: Diesselhorst, Fricke, Fries, Stolley, Timerding; in Göttingen: Brinkmann, Franck, Hilbert, Jander, Landau, Mügge, Rose, Runge, Salfeld, Schmidt, Stille, Tammann.

Allen meinen verehrten Lehrern gilt mein aufrichtiger Dank, insbesondere schulde ich Herrn Geheimen Bergrat Professor Dr. O. Mügge für sein stetes Interesse besonderen Dank. Gleichfalls bin ich für die vielseitige praktische geologische Ausbildung Herrn Professor Dr. H. Stille zu großem Danke verpflichtet.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.